

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-002252

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl.

C07C309/06
 C07C309/17
 C07C309/80
 C07C309/84
 C09K 3/00
 G03F 7/004
 G03F 7/038
 G03F 7/039
 H01L 21/027

(21)Application number : 2002-189133

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 28.06.2002

(72)Inventor : EHATA SATOSHI
 YONEDA EIJI
 NAGAI TOMOKI
 TONERI TATSUYA
 O ISAMU

(30)Priority

Priority number : 2001200154
 2002081235

Priority date : 29.06.2001
 22.03.2002

Priority country : JP
 JP

(54) ACID-PRODUCING AGENT, SULFONIC ACID, SULFONIC ACID DERIVATIVE AND
 RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

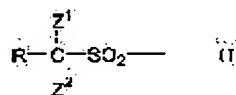
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new acid-producing agent which is suitable as a radiation-sensitive acid-producing agent or thermally acid-producing agent, has relatively high combustibility, does not have a problem on accumulateness in human bodies, produces an acid having sufficiently high acidity and boiling point, has a suitably short diffusion length in a resist coating film, and hardly has mask pattern dependency, to provide positive and negative type radiation-sensitive resin compositions containing the acid-producing agent, and the like.

SOLUTION: This acid-producing agent comprises a compound having a structure represented by formula (I)

(R is a monovalent organic group having a fluorine content of ≤50 wt. %, nitro group, cyano group, or H; Z¹ and Z² are each F or a perfluoroalkyl group). The

positive type radiation-sensitive resin composition comprises the above-described acid-producing agent, and an acid-dissociating group-containing resin or an alkali-soluble resin and an alkali solubility controller. The negative type radiation-sensitive resin composition comprises the above-described acid-producing agent, an alkali-soluble resin and a cross-linking agent.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2252

(P2004-2252A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

C 07 C 309/06

C 07 C 309/06

2 H 0 2 5

C 07 C 309/17

C 07 C 309/17

4 H 0 0 6

C 07 C 309/80

C 07 C 309/80

C 07 C 309/84

C 07 C 309/84

C 09 K 3/00

C 09 K 3/00

K

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 96 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-189133 (P2002-189133)
 (22) 出願日 平成14年6月28日 (2002. 6. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-200154 (P2001-200154)
 (32) 優先日 平成13年6月29日 (2001. 6. 29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-81235 (P2002-81235)
 (32) 優先日 平成14年3月22日 (2002. 3. 22)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004178
 J S R 株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (74) 代理人 100100985
 弁理士 福沢 俊明
 (72) 発明者 江幡 敏
 東京都中央区築地二丁目11番24号
 ジェイエスアール
 株式会社内
 (72) 発明者 米田 英司
 東京都中央区築地二丁目11番24号
 ジェイエスアール
 株式会社内

最終頁に続く

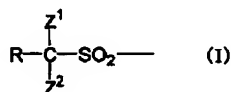
(54) 【発明の名称】 酸発生剤、スルホン酸、スルホン酸誘導体および感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 感放射線性酸発生剤ないし熱酸発生剤として、燃焼性が比較的高く、また人体蓄積性にも問題がなく、しかも発生する酸の酸性度および沸点が十分高く、かつレジスト被膜中での拡散長が適度に短く、またマスクパターン依存性が小さい新規な酸発生剤、当該酸発生剤を含有するポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物等を提供する。

【解決手段】 酸発生剤は、下記一般式 (I) で表される構造を有する。

【化1】



10

〔但し、Rはフッ素含有率が50重量%以下である1価の有機基、ニトロ基、シアノ基または水素原子を示し、Z¹ およびZ² はフッ素原子またはパーフルオロアルキル基を示す。〕

感放射線性樹脂組成物は、前記酸発生剤以外に、ポジ型では酸解離性基含有樹脂を含有するか、アルカリ可溶性樹脂とアルカリ溶解性制御剤を含有し、ネガ型ではアルカリ可溶性樹脂と架橋剤を含有する。

【選択図】 なし

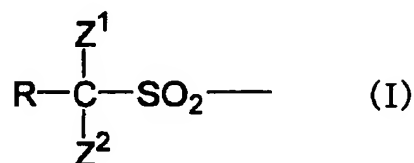
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される構造を有する化合物からなる酸発生剤。

【化 1】



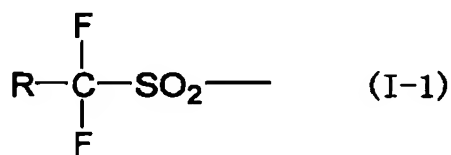
10

〔一般式 (I) において、R はフッ素含有率が 50 重量% 以下である 1 価の有機基、ニトロ基、シアノ基または水素原子を示し、 Z^1 および Z^2 は相互に独立にフッ素原子または炭素数 1 ～ 10 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示す。〕

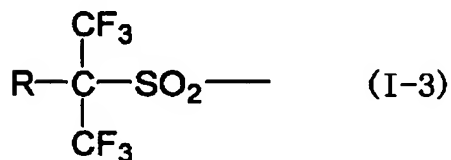
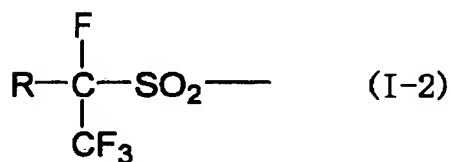
【請求項 2】

下記一般式 (I-1)、一般式 (I-2) または一般式 (I-3) で表される構造を有する化合物からなる酸発生剤。

【化 2】



20



30

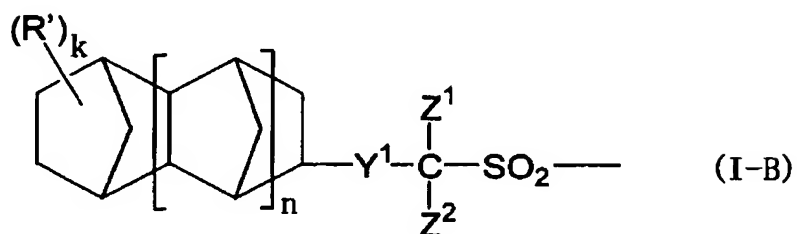
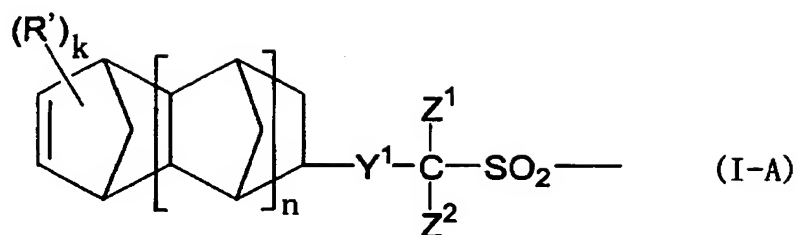
〔一般式 (I-1)、一般式 (I-2) および一般式 (I-3) において、各 R は相互に独立にフッ素含有率が 50 重量% 以下である 1 価の有機基、ニトロ基、シアノ基または水素原子を示す。〕

【請求項 3】

下記一般式 (I-A) または一般式 (I-B) で表される構造を有する化合物からなる酸発生剤。

40

【化3】



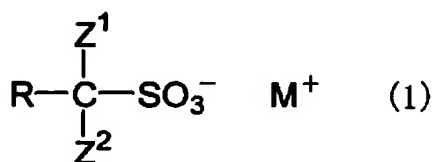
10

〔一般式 (I-A) および一般式 (I-B) において、 Z^1 および Z^2 は相互に独立にフッ素原子または炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示し、 Y^1 は単結合または 2 価の基を示し、 R' は 1 価または 2 価の置換基を示し、 k は 0 以上の整数であり、 n は 0～5 の整数である。〕

【請求項 4】

下記一般式 (1) で表されるスルホン酸オニウム塩化合物からなる酸発生剤。

【化 4】



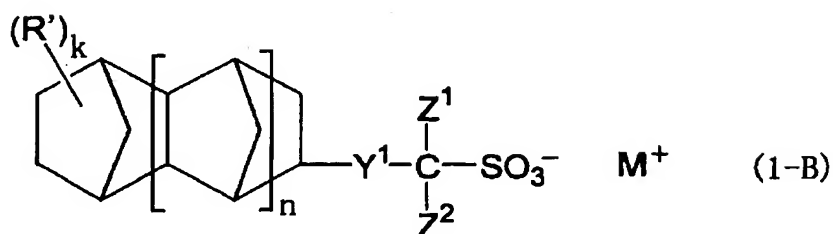
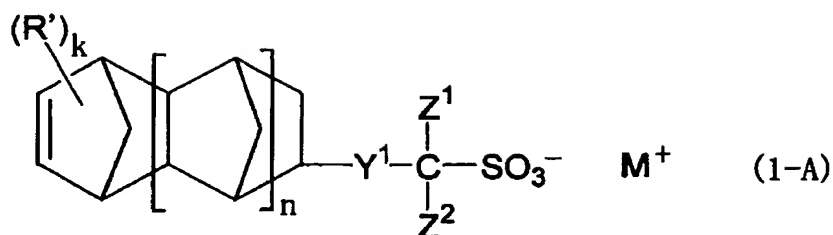
30

〔一般式 (1) において、 R はフッ素含有率が 50 重量% 以下である 1 価の有機基、ニトロ基、シアノ基または水素原子を示し、 Z^1 および Z^2 は相互に独立にフッ素原子または炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示し、 M^+ は 1 価のオニウムカチオンを示す。〕

【請求項 5】

下記一般式 (1-A) または一般式 (1-B) で表されるスルホン酸オニウム塩化合物からなる酸発生剤。

【化5】



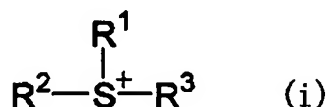
10

〔一般式(1-A)および一般式(1-B)において、 Z^1 および Z^2 は相互に独立にフッ素原子または炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示し、 Y^1 は単結合または2価の基を示し、 R' は1価または2価の置換基を示し、 k は0以上の整数であり、 n は0~5の整数であり、 M^+ は1価のオニウムカチオンを示す。〕

【請求項6】

M^+ が下記一般式(i)で表されるスルホニウムカチオンである請求項4または請求項5に記載の酸発生剤。

【化6】



30

〔一般式(i)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数6~18のアリール基を示すか、あるいは R^1 、 R^2 および R^3 のうちの何れか2つ以上が相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成している。〕

【請求項7】

M^+ が下記一般式(ii)で表されるヨードニウムカチオンである請求項4または請求項5に記載の酸発生剤。

【化7】



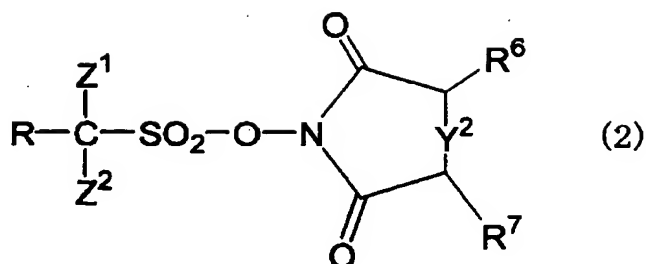
40

〔一般式(ii)において、 R^4 および R^5 は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数6~18のアリール基を示すか、あるいは R^4 および R^5 が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成している。〕

【請求項8】

下記一般式(2)で表されるN-スルホニルオキシイミド化合物からなる酸発生剤。

【化 8】



10

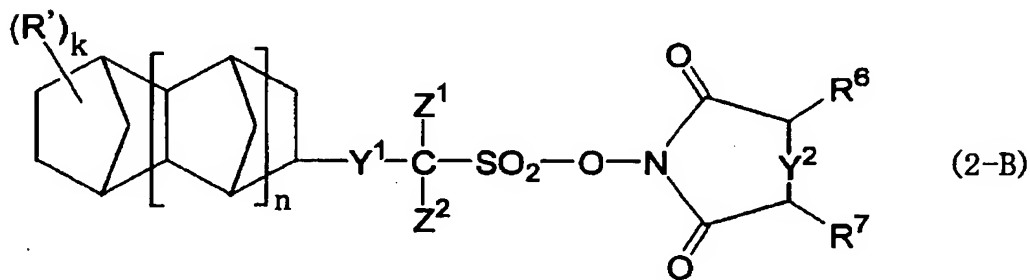
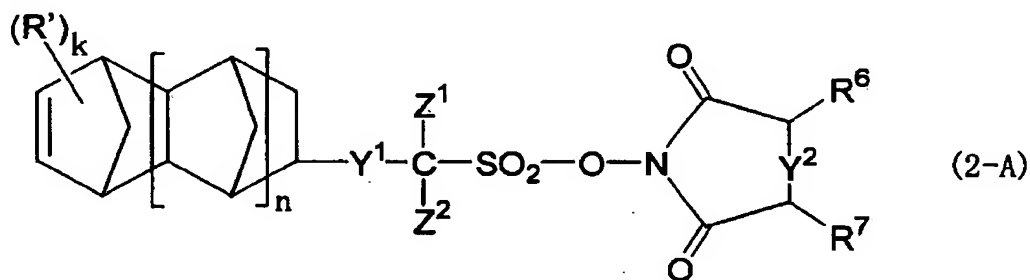
〔一般式 (2) において、R はフッ素含有率が 50 重量% 以下である 1 価の有機基、ニトロ基、シアノ基または水素原子を示し、 Z^1 および Z^2 は相互に独立にフッ素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示し、 R^6 および R^7 は相互に独立に水素原子または置換もしくは非置換の 1 価の有機基を示すか、あるいは R^6 および R^7 が相互に結合してそれらが結合している炭素原子と共に環を形成しており、 Y^2 は単結合、二重結合または 2 価の有機基を示す。〕

【請求項 9】

下記一般式 (2-A) または一般式 (2-B) で表される N-スルホニルオキシイミド化合物からなる酸発生剤。

【化 9】

20



30

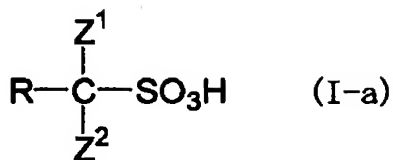
〔一般式 (2-A) および一般式 (2-B) において、 Z^1 および Z^2 は相互に独立にフッ素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示し、 Y^1 は単結合または 2 価の基を示し、 R' は 1 価または 2 価の置換基を示し、 k は 0 以上の整数であり、 n は 0 ~ 5 の整数であり、 R^6 および R^7 は相互に独立に水素原子または置換もしくは非置換の 1 価の有機基を示すか、あるいは R^6 および R^7 が相互に結合してそれらが結合している炭素原子と共に環を形成しており、 Y^2 は単結合、二重結合または 2 価の有機基を示す。〕

40

【請求項 10】

下記一般式 (I-a) で表されるスルホン酸。

【化10】



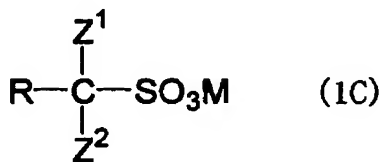
〔一般式 (I-a) において、R はフッ素含有率が 50 重量% 以下である 1 価の有機基、ニトロ基、シアノ基または水素原子を示し、 Z^1 および Z^2 は相互に独立にフッ素原子または炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示す。〕

10

【請求項 11】

下記一般式 (1C) で表されるスルホン酸塩。

【化11】



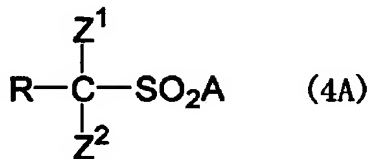
〔一般式 (1C) において、R はフッ素含有率が 50 重量% 以下である 1 価の有機基、ニトロ基、シアノ基または水素原子を示し、 Z^1 および Z^2 は相互に独立にフッ素原子または炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示し、M は Na、K または Li を示す。〕

20

【請求項 12】

下記一般式 (4A) で表されるスルホニルハライド化合物。

【化12】



30

〔一般式 (4A) において、R はフッ素含有率が 50 重量% 以下である 1 価の有機基、ニトロ基、シアノ基または水素原子を示し、 Z^1 および Z^2 は相互に独立にフッ素原子または炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示し、A はハロゲン原子を示す。〕

【請求項 13】

(A) 請求項 1 に記載の酸発生剤および (B) 酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

40

【請求項 14】

(A) 請求項 1 に記載の酸発生剤、(C) アルカリ可溶性樹脂および (D) アルカリ溶解性制御剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項 15】

(A) 成分が請求項 2～9 の何れかに記載の酸発生剤を含有することを特徴とする請求項 13 または請求項 14 に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項 16】

(A) 請求項 1 に記載の酸発生剤、(C) アルカリ可溶性樹脂および (E) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

50

【請求項 17】

(A) 成分が請求項 2～9 の何れかに記載の酸発生剤を含有することを特徴とする請求項 16 に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸発生剤、スルホン酸とその誘導体および感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、特に、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザーあるいはEUV（極紫外線）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして使用される感放射線性樹脂組成物の感放射線性酸発生剤として好適な酸発生剤、当該酸発生剤から発生するスルホン酸、当該酸発生剤を合成する原料ないし中間体として有用なスルホン酸誘導体、並びに当該酸発生剤を含有するポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20μm以下のレベルでの微細加工が可能ナリソグラフィプロセスが必要とされている。

しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルでの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、0.20μm以下のレベルにおける微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトルやエキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち特に、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、

F₂エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（波長13nm等）、電子線等を用いる技術が注目されている。

【0003】

前記短波長の放射線に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤との間の化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。

化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸の α -ブチルエステル基またはフェノールの α -ブチルカーボナート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する α -ブチルエステル基あるいは α -ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基やフェノール性水酸基からなる酸性基を形成し、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0004】

ところで、化学増幅型感放射線性組成物における感放射線性酸発生剤に求められる特性として、放射線に対する透明性に優れ、かつ酸発生における量子収率が高いこと、発生する酸が十分強いこと、発生する酸の沸点が十分高いこと、発生する酸のレジスト被膜中での拡散距離（以下、「拡散長」という。）が適切であることなどが挙げられる。

これらのうち、酸の強さ、沸点および拡散長に関しては、イオン性の感放射線性酸発生剤ではアニオン部分の構造が重要であり、また通常のスルホン基構造やスルホン酸エステル構造を有するノニオン性の感放射線性酸発生剤ではスルホン基部分の構造が重要となる。例えば、トリフルオロメタンスルホン基構造を有する感放射線性酸発生剤の場合、発生す

る酸は十分強い酸となり、フォトレジストとしての解像性能は十分高くなるが、酸の沸点が低く、また酸の拡散長が長いため、フォトレジストとしてマスク依存性が大きくなるという欠点がある。また、例えば10-ガンファースルホニル構造のような大きな有機基に結合したスルホニル構造を有する感放射線性酸発生剤の場合は、発生する酸の沸点は十分高く、酸の拡散長が十分短いため、マスク依存性は小さくなるが、酸の強度が十分ではないために、フォトレジストとしての解像性能が十分ではない。

【0005】

一方、パーフルオロ-n-オクタンスルホン酸（PFOS）等のパーフルオロアルキルスルホニル構造を有する感放射線性酸発生剤は、十分な酸性度をもち、かつ酸の沸点や拡散長も概ね適当であるため、近年特に注目されている。

10

しかしながら、PFOS等のパーフルオロアルキルスルホニル構造を有する感放射線性酸発生剤は、環境問題について考えた場合、一般に燃焼性が低く、また人体蓄積性も疑われており、米国のENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCYによる報告“Perfluorooctyl Sulfonates ; Proposed Significant New Use Rule”において、使用を規制する提案がなされている。したがって微細加工の分野では、このような欠点がなく、感放射線性酸発生剤としての機能にも優れた代替成分の開発が急務となっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、活性放射線、特に、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザーあるいはEUVに代表される遠紫外線や電子線等に対する透明性に優れ、これらの活性放射線に感応する感放射線性酸発生剤として、ないしは熱酸発生剤として、燃焼性が比較的高く、また人体蓄積性にも問題がなく、しかも発生する酸の酸性度および沸点が十分高く、かつレジスト被膜中での拡散長が適度に短く、またマスクパターンの疎密度への依存性が小さい新規な酸発生剤、当該酸発生剤から発生するスルホン酸、当該酸発生剤を合成する原料ないし中間体として有用なスルホン酸誘導体、並びに当該酸発生剤を含有するポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

20

【0007】

【課題を解決するための手段】

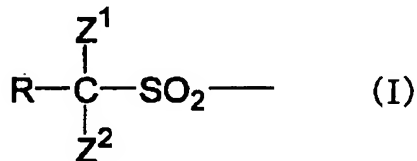
本発明は、第一に、

30

下記一般式（I）で表される構造（以下、「構造（I）」という。）を有する化合物からなる酸発生剤（以下、「酸発生剤（I）」という。）からなる。

【0008】

【化13】



40

〔一般式（I）において、Rはフッ素含有率が50重量%以下である1価の有機基、ニトロ基、シアノ基または水素原子を示し、Z¹およびZ²は相互に独立にフッ素原子または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示す。〕

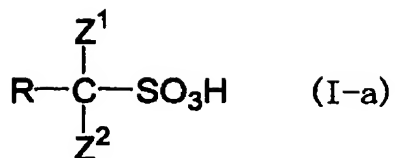
【0009】

本発明は、第二に、

下記一般式（I-a）で表されるスルホン酸（以下、「スルホン酸（I-a）」という。）からなる。

【0010】

【化14】



〔一般式 (I-a) において、R はフッ素含有率が 50 重量% 以下である 1 価の有機基、ニトロ基、シアノ基または水素原子を示し、 Z^1 および Z^2 は相互に独立にフッ素原子または炭素数 1 ～ 10 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示す。〕

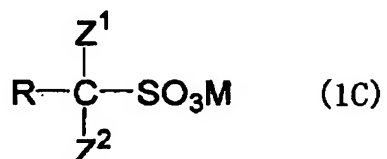
【0011】

本発明は、第三に、

下記一般式 (1C) で表されるスルホン酸塩 (以下、「スルホン酸塩 (1C)」という。) からなる。

【0012】

【化15】



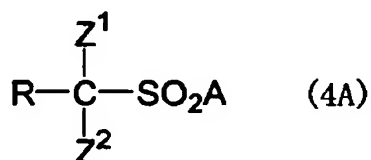
〔一般式 (1C) において、R はフッ素含有率が 50 重量% 以下である 1 価の有機基、ニトロ基、シアノ基または水素原子を示し、 Z^1 および Z^2 は相互に独立にフッ素原子または炭素数 1 ～ 10 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示し、M は Na、K または Li を示す。〕

【0013】

本発明は、第四に、

下記一般式 (4A) で表されるスルホニルハライド化合物 (以下、「スルホニルハライド化合物 (4A)」という。) からなる。

【化16】



〔一般式 (4A) において、R はフッ素含有率が 50 重量% 以下である 1 価の有機基、ニトロ基、シアノ基または水素原子を示し、 Z^1 および Z^2 は相互に独立にフッ素原子または炭素数 1 ～ 10 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示し、A はハロゲン原子を示す。〕

【0014】

本発明は、第五に、

(イ) 酸発生剤 (I) および (ロ) 酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物からなる。

【0015】

本発明は、第六に、

(イ) 酸発生剤 (I)、(ロ) アルカリ可溶性樹脂および (ハ) アルカリ溶解性制御剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物からなる。

【0016】

10

20

30

40

50

本発明は、第七に、

(イ) 酸発生剤 (I)、(ロ) アルカリ可溶性樹脂および (ハ) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物を含有することを特徴とするネガ型感光放射線性樹脂組成物からなる。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

酸発生剤 (I)

酸発生剤 (I) は、露光ないしは加熱によりスルホン酸 (I-a) を発生する成分である。

10

酸発生剤 (I) は、その構造 (I) 中のスルホニル基の α -位に強い含フッ素系電子吸引基をもつため、発生するスルホン酸等の酸の酸性度が高く、また沸点が十分高いためフォトリソグラフィ工程中で揮発し難く、かつレジスト被膜中での酸の拡散長も適度に短いという特性を有する。さらに、発生する酸中のフッ素含有量がパーフルオロアルキルスルホン酸に比べて少ないため、燃焼性が比較的高く、また人体蓄積性も低いものである。

【0018】

一般式 (I) において、R のフッ素含有率が 50 重量%以下である 1 価の有機基としては、例えば、 $-R^{1,1}$ 、 $-CO-R^{1,1}$ 、 $-COO-R^{1,1}$ 、 $-CON(R^{1,1})(R^{1,2})$ 、 $-S-R^{1,1}$ 、 $-SO-R^{1,1}$ 、 $-SO_2-R^{1,1}$ (但し、 $R^{1,1}$ および $R^{1,2}$ は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数 1~30 の直鎖状、分岐状もしくは環状の 1 価の炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数 6~30 のアリール基または置換もしくは非置換の炭素数 4~30 の 1 価のヘテロ環状有機基を示す。) 等を挙げることができる。

20

【0019】

$R^{1,1}$ および $R^{1,2}$ の非置換の炭素原子数 1~30 の直鎖状、分岐状もしくは環状の 1 価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ドデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基や、ノルボルネン骨格を有する基、ノルボルナン骨格を有する基、トリシクロデカン骨格を有する基、テトラシクロドデカン骨格を有する基等を挙げることができる。

30

また、前記炭化水素基の置換基としては、例えば、アリール基、アルケニル基や、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等のヘテロ原子を含む有機基等を挙げることができる。

前記置換基で置換された炭素原子数 1~30 の直鎖状、分岐状もしくは環状の 1 価の炭化水素基としては、例えば、ベンジル基、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、フェノキシメチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、アセチルメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、2-フルオロプロピル基、トリフルオロアセチルメチル基、トリクロロアセチルメチル基、ペンタフルオロベンゾイルメチル基、アミノメチル基、シクロヘキシルアミノメチル基、ジフェニルホスフィノメチル基、トリメチルシリルメチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、2-アミノエチル基等を挙げることができる。

40

【0020】

$R^{1,1}$ および $R^{1,2}$ の非置換の炭素数 6~30 のアリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、1-フェナントリル基等を挙げることができる。

$R^{1,1}$ および $R^{1,2}$ の非置換の炭素数 4~30 の 1 価のヘテロ環状有機基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピラニル基、ピロリル基、チアントレニル基、ピラゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基を挙げることができる。

50

また、前記アリール基および1価のヘテロ環状有機基の置換基としては、アルキル基や、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等のヘテロ原子を含む有機基等を挙げることができる。

【0021】

置換された炭素数6～30のアリール基としては、例えば、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*p*-メトキシフェニル基、メシチル基、*o*-クメニル基、2,3-キシリル基、*p*-フルオロフェニル基、*p*-トリフルオロメチルフェニル基、*p*-ブromoフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-ヨードフェニル基等を挙げることができる。

また、置換された炭素数4～30の1価のヘテロ環状有機基としては、例えば、2-ブromofリル基、3-メトキシチエニル基等を挙げることができる。

10

【0022】

一般式(I)におけるRとしては、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、1-ナフチル基、ノルボルネン骨格を有する基、ノルボルナン骨格を有する基、トリシクロデカン骨格を有する基、テトラシクロドデカン骨格を有する基等の炭化水素基や、 $-S-R^{11}$ 、 $-SO-R^{11}$ または $-SO_2-R^{11}$ で表される基のうち、 R^{11} がメチル基、エチル基、*n*-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基等の炭化水素基であるものが好ましく、特に、ノルボルネン骨格を有する基、ノルボルナン骨格を有する基、テトラシクロドデカン骨格を有する基等が好ましい。

【0023】

一般式(I)において、 Z^1 および Z^2 の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基等を挙げることができる。

20

【0024】

好ましい構造(I)としては、例えば、下記一般式(I-1)、一般式(I-2)または一般式(I-3)で表される構造等を挙げることができ、さらに好ましくは一般式(I-1)または一般式(I-3)で表される構造である。

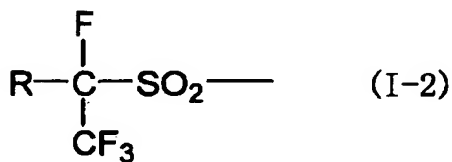
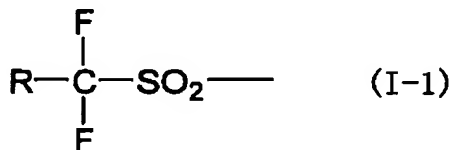
【0025】

また、他の好ましい構造(I)としては、例えば、下記一般式(I-A)または一般式(I-B)で表される構造等を挙げることができる。

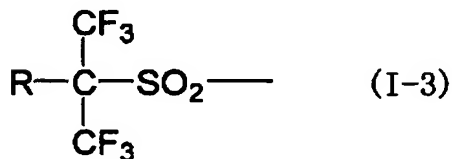
30

【0026】

【化17】



40

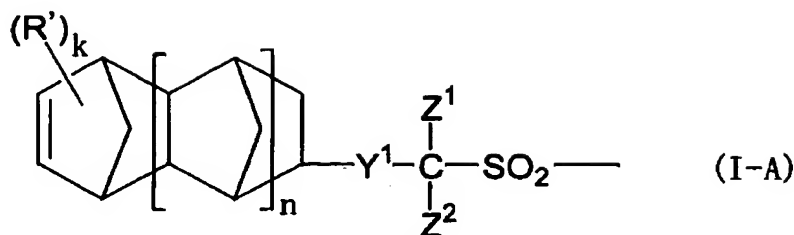


〔一般式(I-1)、一般式(I-2)および一般式(I-3)において、各Rは相互に独立に一般式(I)におけるRと同義である。〕

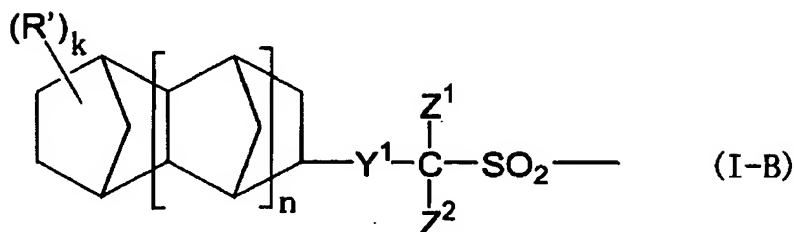
50

【0027】

【化18】



10



〔一般式 (I-A) および一般式 (I-B) において、 Z^1 および Z^2 は相互に独立に一般式 (I) におけるそれぞれ Z^1 および Z^2 と同義であり、 Y^1 は単結合または2価の基を示し、 R' は1価の置換基を示し、 k は0以上の整数であり、 n は0～5の整数である。〕

20

【0028】

Y^1 の2価の基としては、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、カルボニル基、スルフィニル基、スルホニル基、メチレン基、1, 1-エチレン基、1, 2-エチレン基、プロピレン基、1-メチルプロピレン基、1-エチルプロピレン基、トリメチレン基、ジフルオロメチレン基、テトラフルオロ-1, 2-エチレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基等を挙げることができる。

【0029】

これらの2価の基のうち、カルボニル基、メチレン基、ジフルオロメチレン基、テトラフルオロ-1, 2-エチレン基等が好ましい。

30

【0030】

また、 R' の1価または2価の置換基としては、例えば、オキシ基 ($=O$)、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ホルミル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のビニリデン基、炭素数1～12の1価の環状有機基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、炭素数6～20のアリーロキシ基、炭素数2～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニル基、炭素数7～20のアリールカルボニル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基、炭素数7～20のアリーロキシカルボニル基等を挙げることができる。

40

【0031】

前記炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等を挙げることができる。

また、前記炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のビニリデン基としては、例えば、カルベニル基、1, 1-エチリデニル基、プロピリデニル基、1-メチルプロピリデニル基、1-エチルプロピリデニル基等を挙げることができる。

また、前記炭素数1～12の1価の環状有機基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、カンホロイル基等を挙げることがで

50

きる。

【0032】

また、前記炭素数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*p*-ヒドロキシフェニル基、1-ナフチル基、1-アントラセニル基、ベンジル基等を挙げることができる。

また、前記炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等を挙げることができる。

また、前記炭素数6～20のアリーロキシ基としては、例えば、フェノキシ基、*p*-ヒドロキシフェノキシ基、*o*-トリルオキシ基、*m*-トリルオキシ基、*p*-トリルオキシ基等を挙げることができる。 10

【0033】

また、前記炭素数2～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニル基としては、例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、*n*-プロピルカルボニル基、*i*-プロピルカルボニル基、*n*-ブチルカルボニル基、*t*-ブチルカルボニル基等を挙げることができる。

また、前記炭素数7～20のアリールカルボニル基としては、例えば、フェニルカルボニル基、ベンジルカルボニル基等を挙げることができる。

また、前記炭素数2～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコシカルボニル基としては、例えば、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。 20

【0034】

また、前記炭素数7～20のアリーロシカルボニル基としては、例えば、フェノシカルボニル基、ベンジロキシカルボニル基等を挙げることができる。なお、これらの置換基はさらに任意の置換基、例えば前記した置換基を1種以上有することもできる。

一般式(I-A)および一般式(I-B)において、R'は各式中のノルボルネン環またはノルボルナン環を構成する炭素原子の何れにも結合することができ、複数存在するR'は相互に同一でも異なってもよい。

【0035】

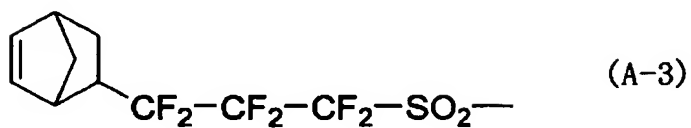
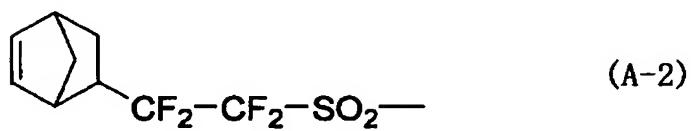
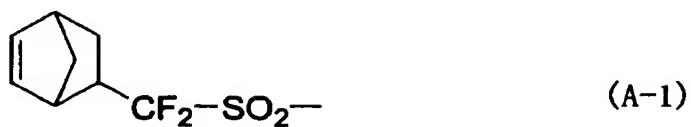
一般式(I-A)および一般式(I-B)において、Y¹としては単結合、メチレン基、カルボニル基等が好ましく、kとしては0が好ましく、nとしては0または1が好ましい。 30

【0036】

構造(I-A)および構造(I-B)の好ましい例としては、例えば、下記式(A-1)～(A-12)、下記式(B-1)～(B-12)で表される構造等を挙げることができる。

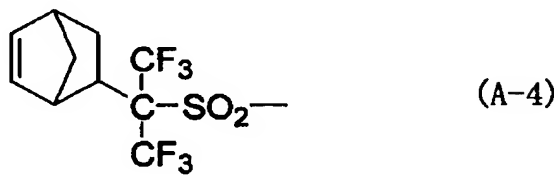
【0037】

【化19】

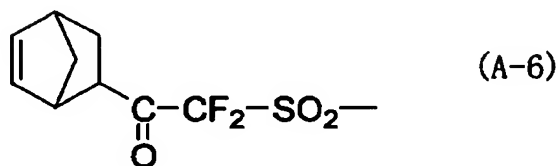
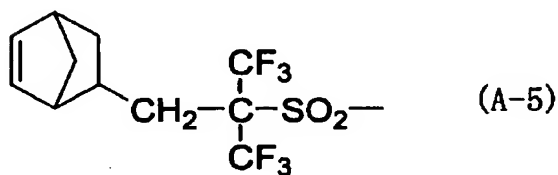


10

【0038】
【化20】

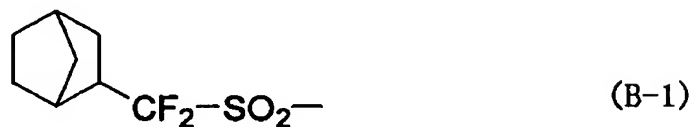


20

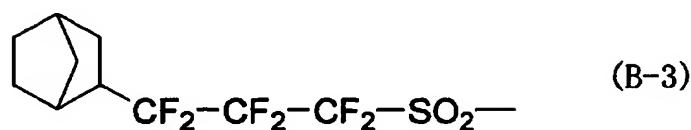
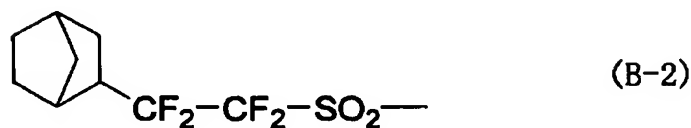


30

【0039】
【化21】



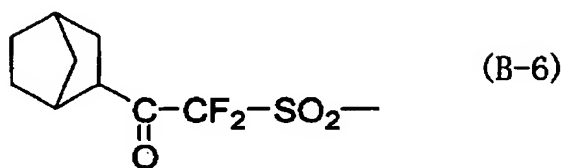
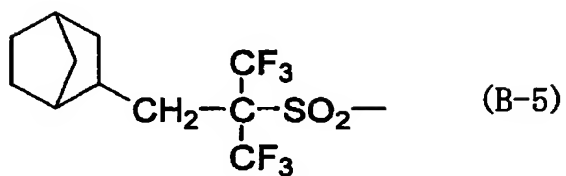
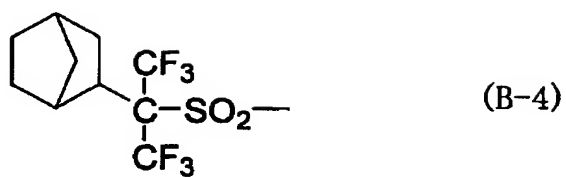
40



50

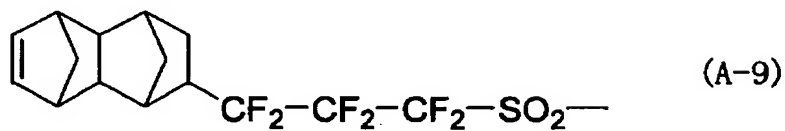
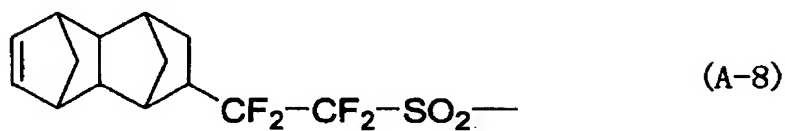
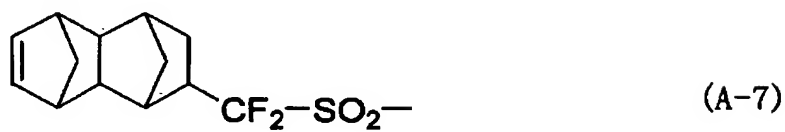
【0 0 4 0】

【化 2 2】



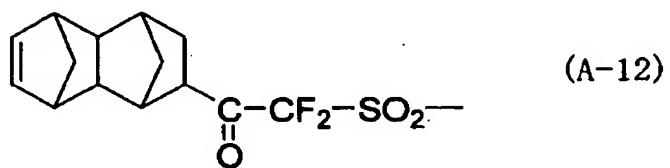
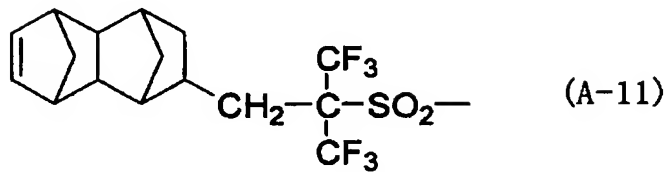
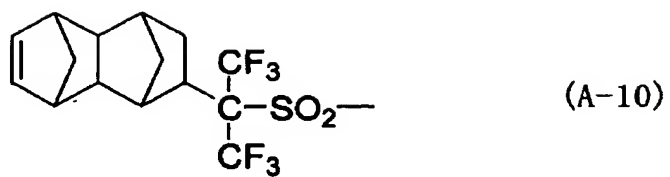
【0 0 4 1】

【化 2 3】

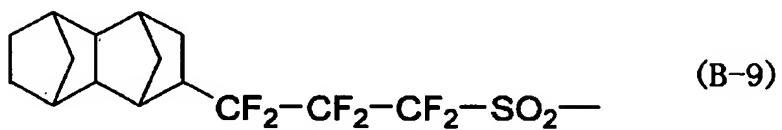
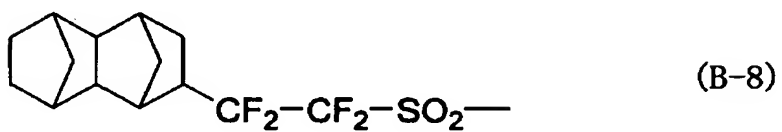
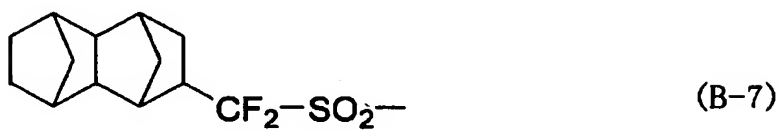


【0 0 4 2】

【化 2 4】



【0 0 4 3】
【化 2 5】

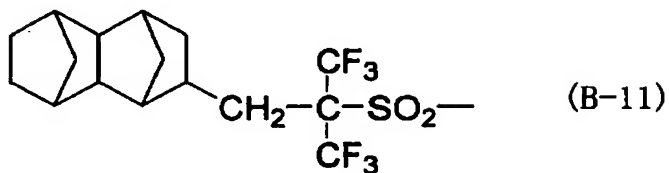
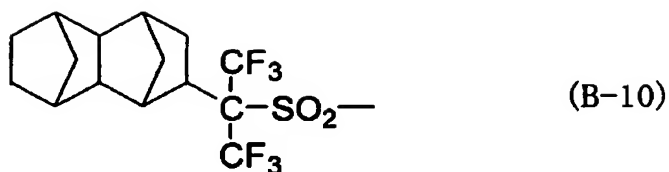


【0 0 4 4】
【化 2 6】

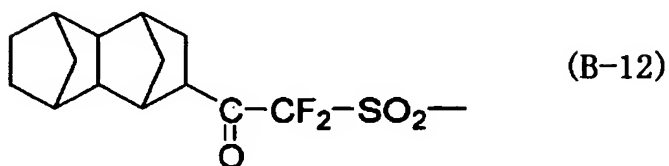
10

20

30



10

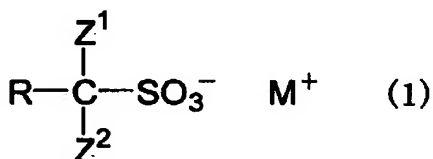


【0045】

酸発生剤 (I) のうち、イオン性化合物としては、例えば、下記一般式 (1) で表される 20
 スルホン酸オニウム塩化合物 (以下、「スルホン酸オニウム塩化合物 (1)」という。) を
 挙げるることができる。スルホン酸オニウム塩化合物 (1) は、構造 (I) 中のスルホニ
 ル基が酸素アニオンと結合してスルホン酸アニオンを形成した化合物である。

【0046】

【化27】



30

〔一般式 (1) において、R、Z¹ および Z² は一般式 (I) におけるそれぞれ R、Z¹
 および Z² と同義であり、M⁺ は 1 価のオニウムカチオンを示す。〕

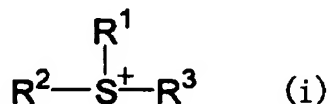
【0047】

一般式 (1) において、M⁺ の 1 価のオニウムカチオンとしては、例えば、O、S、S
 e、N、P、As、Sb、Cl、Br、I 等のオニウムカチオンを挙げるることができる。
 これらのオニウムカチオンのうち、S および I のオニウムカチオンが好ましい。

一般式 (1) において、M⁺ の 1 価のオニウムカチオンとしては、例えば、下記一般式
 (i) または一般式 (ii) で表されるものを挙げるることができる。

【0048】

【化28】



40

〔一般式 (i) において、R¹、R² および R³ は相互に独立に置換もしくは非置換の炭
 素数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数 6
 ～20 のアリール基を示すか、あるいは R¹、R² および R³ のうちの何れか 2 つ以上が
 相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成している。〕

50

【0049】

【化29】



〔一般式 (ii) において、 R^4 および R^5 は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数 6～20 のアリール基を示すか、あるいは R^4 および R^5 が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成している。〕

【0050】

10

M^+ の 1 価のオニウムカチオン部位は、例えば、「J. V. Crivello, *Advances in Polymer Science* 62, 49, 1984」に記載されている一般的な方法に準じて製造することができる。

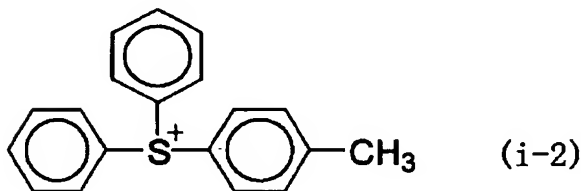
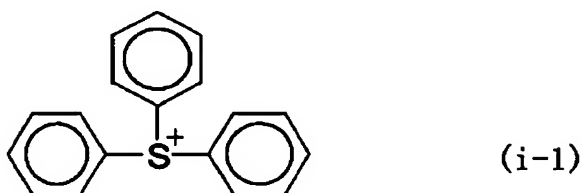
【0051】

好ましい 1 価のオニウムカチオンとしては、例えば、下記式 (i-1) ～ (i-64) で表されるスルホニウムカチオン、下記式 (ii-1) ～ (ii-39) で表されるヨードニウムカチオン等を挙げることができる。

【0052】

【化30】

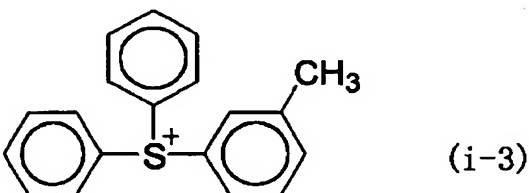
20



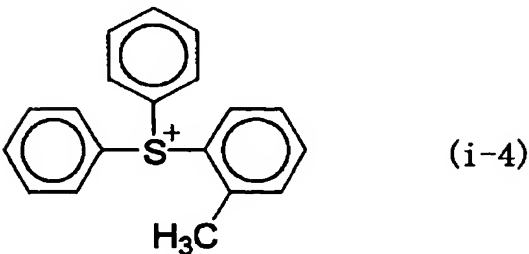
30

【0053】

【化31】

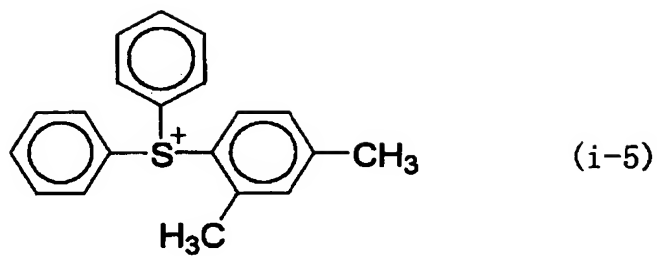


40

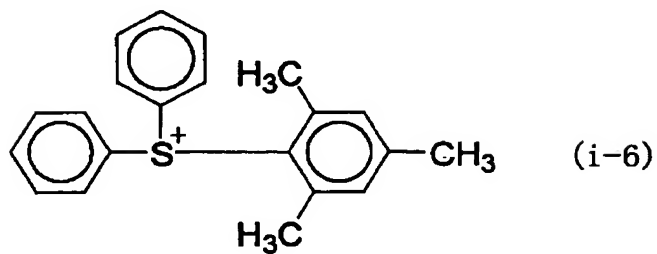


50

【0054】
【化32】

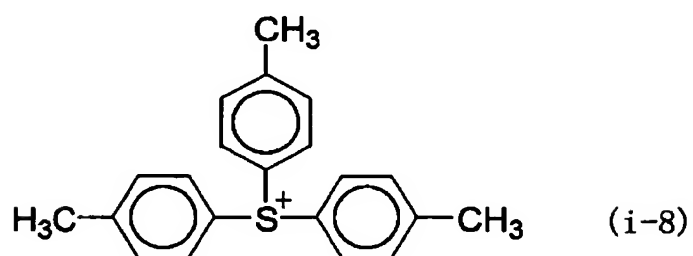
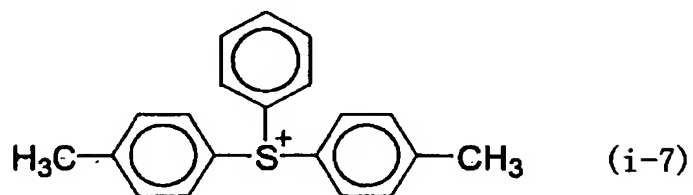


10



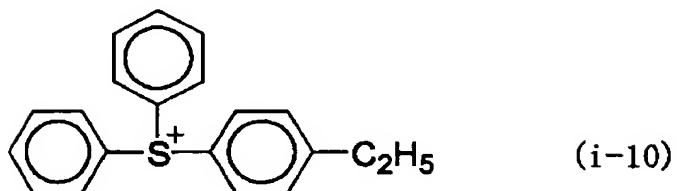
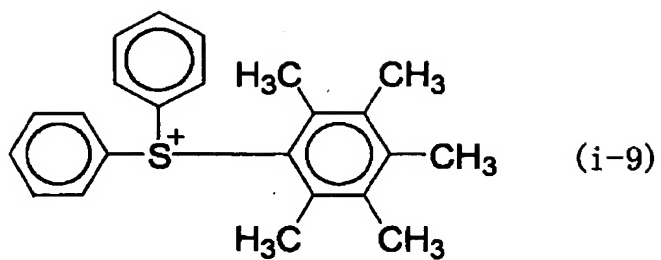
【0055】
【化33】

20

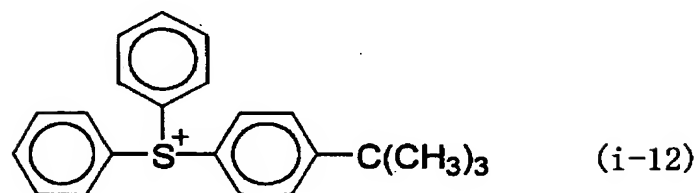
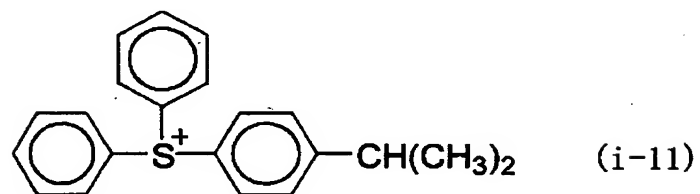


30

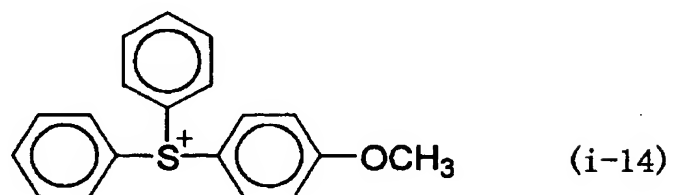
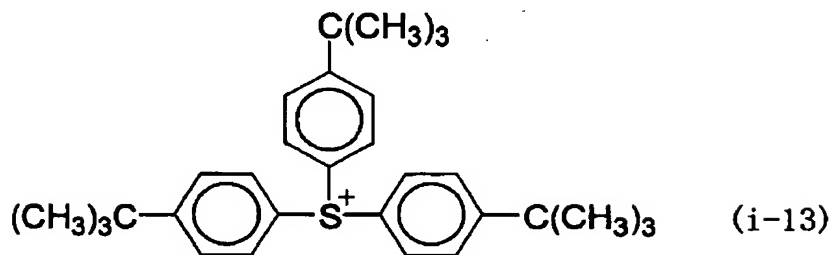
【0056】
【化34】



【0057】
【化35】



【0058】
【化36】



10

20

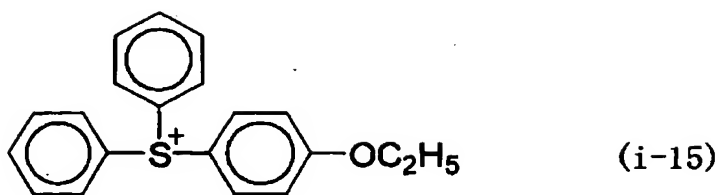
30

40

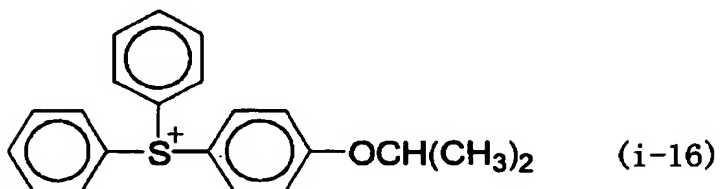
50

【0059】

【化37】

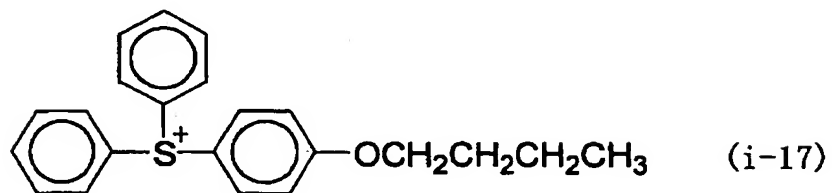


10

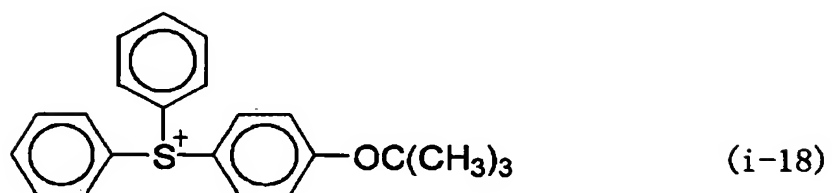


【0060】

【化38】



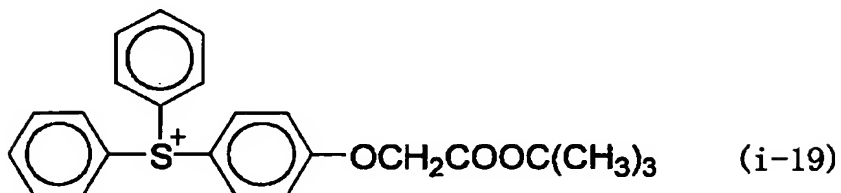
20



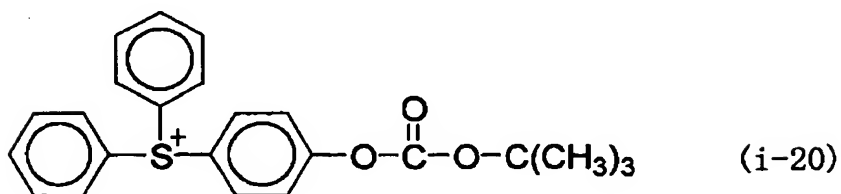
30

【0061】

【化39】



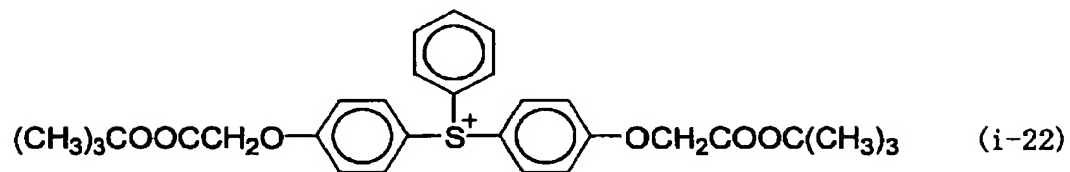
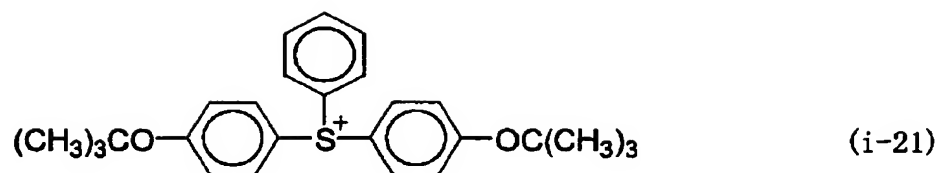
40



【0062】

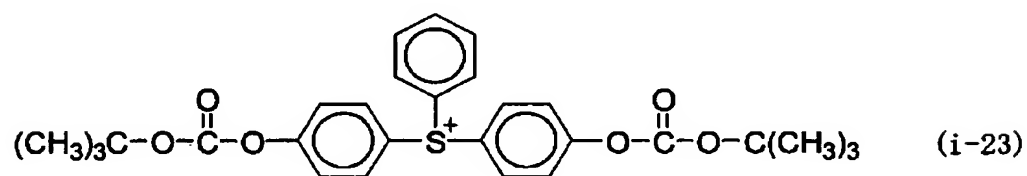
【化40】

50

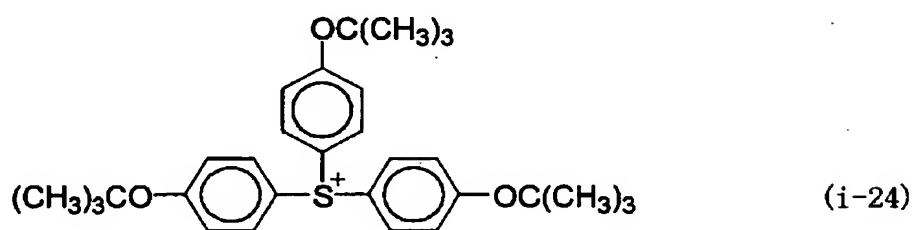


10

【 0 0 6 3 】
【 1 4 1 】

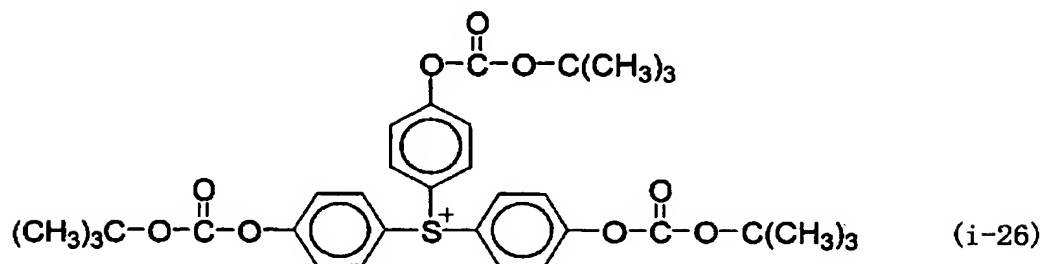
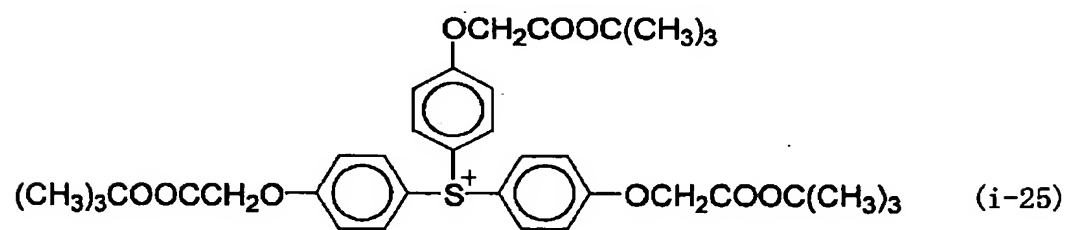


20



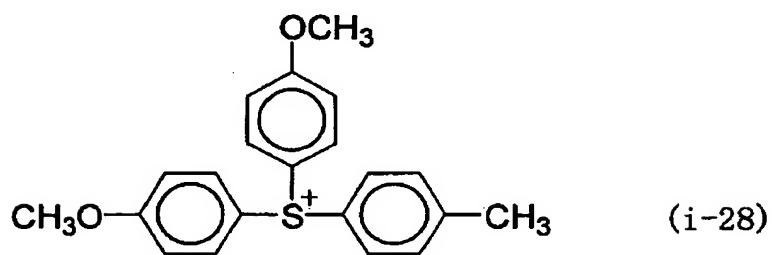
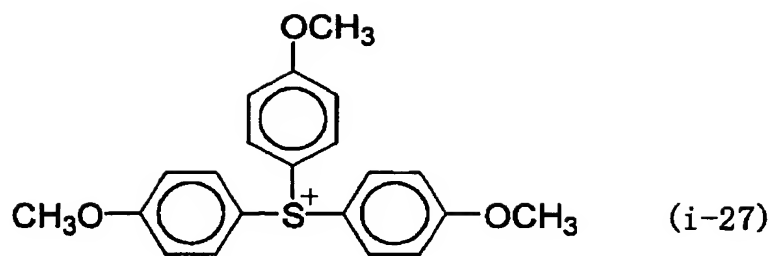
【 0 0 6 4 】
【 1 4 2 】

30

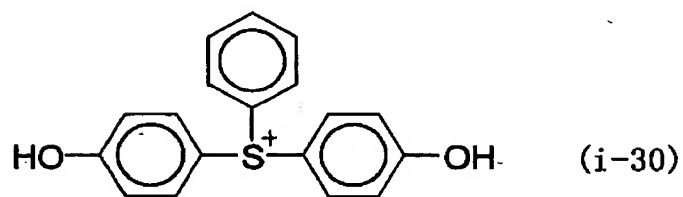
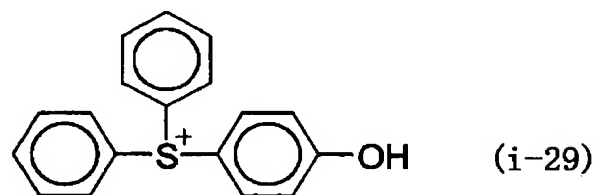


40

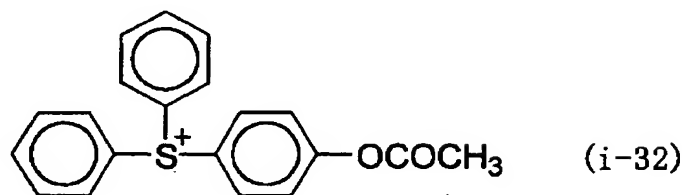
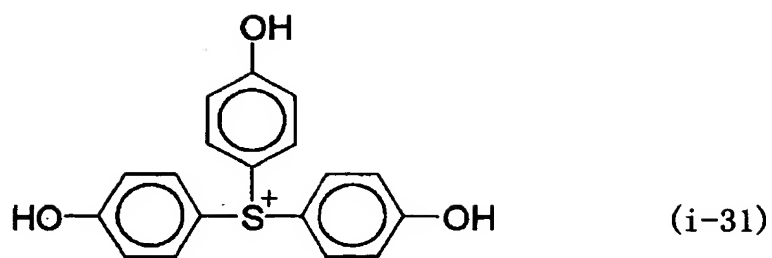
【 0 0 6 5 】
【 1 4 3 】



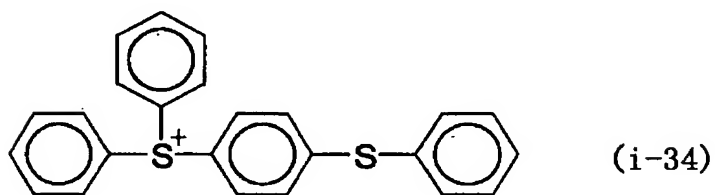
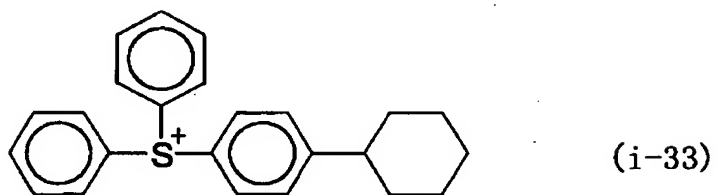
【0066】
【化44】



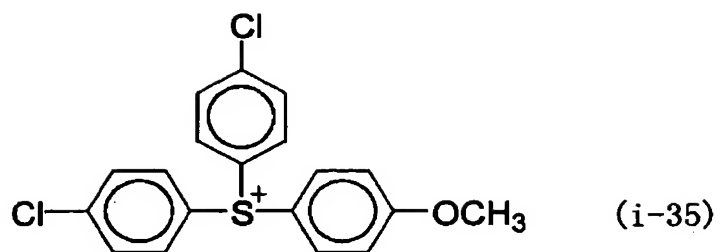
【0067】
【化45】



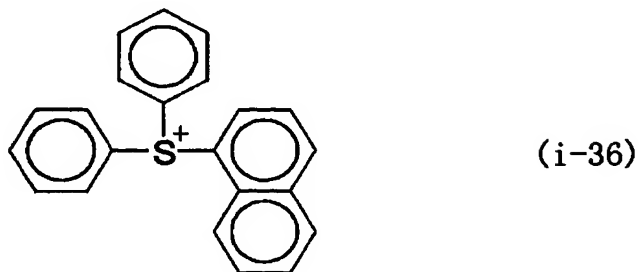
【0068】
【化46】



【0069】
【化47】

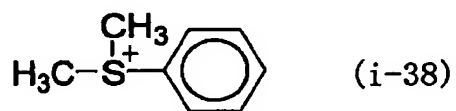
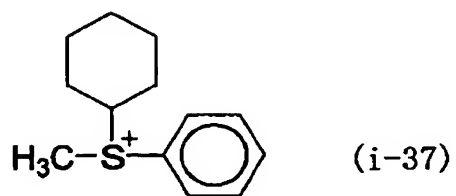


10



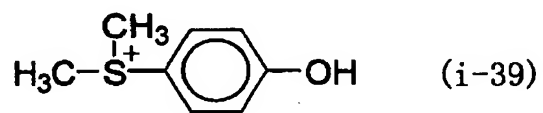
【0070】
【化48】

20



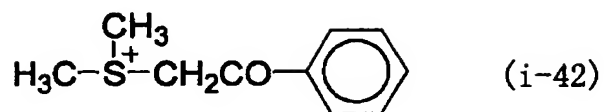
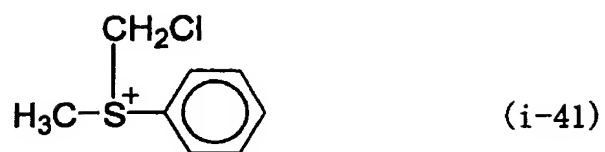
30

【0071】
【化49】



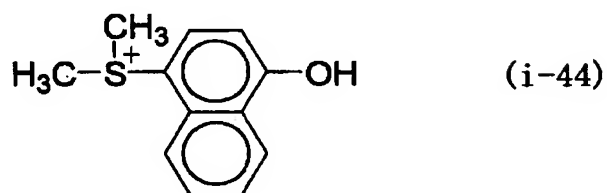
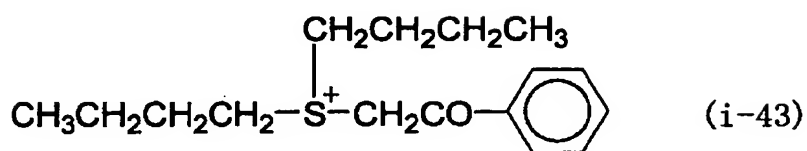
40

【0072】
【化50】



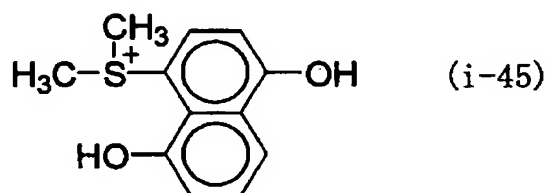
10

【0073】
【化51】

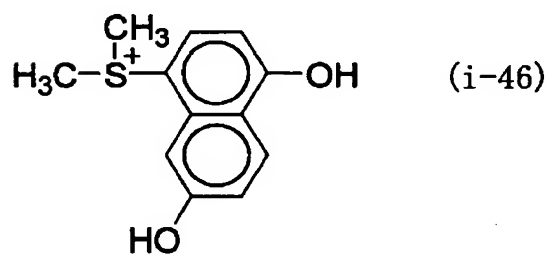


20

【0074】
【化52】

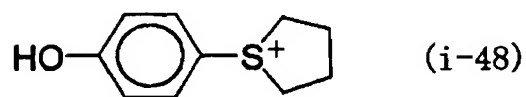


30



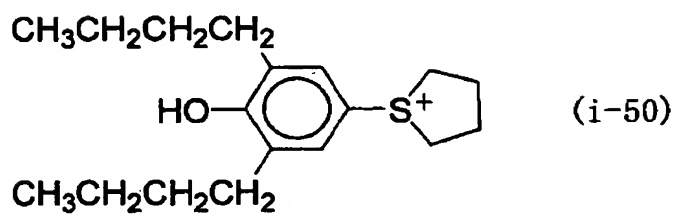
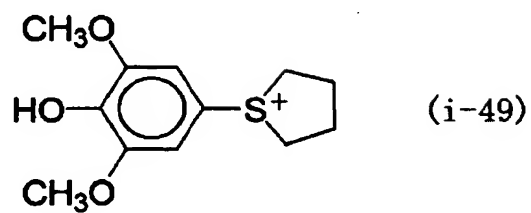
40

【0075】
【化53】



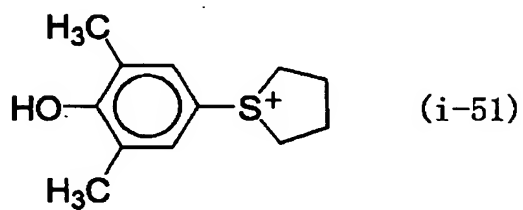
【0076】
【化54】

10

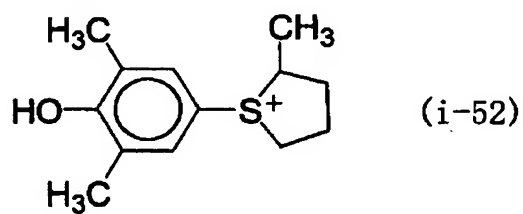


20

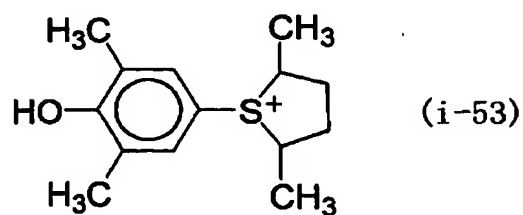
【0077】
【化55】



30

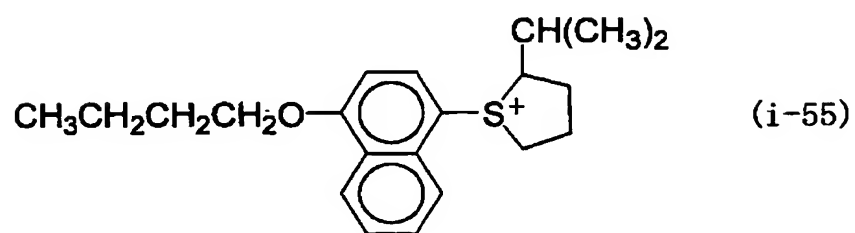
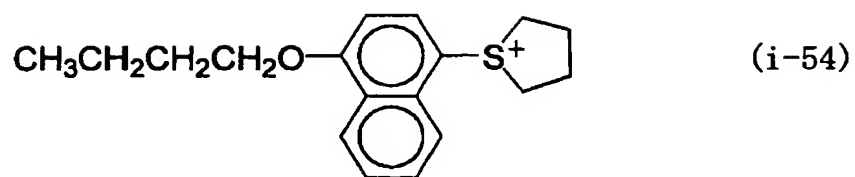


40



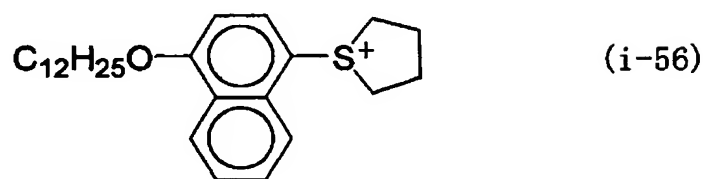
【0078】
【化56】

50

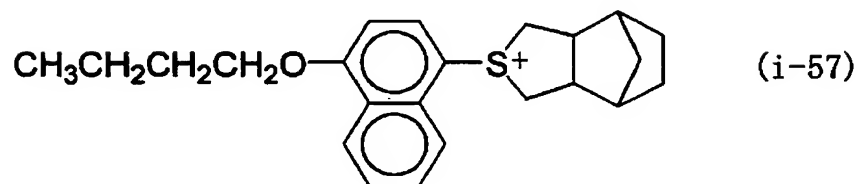


10

【0079】
【化57】

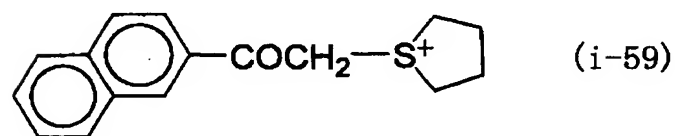
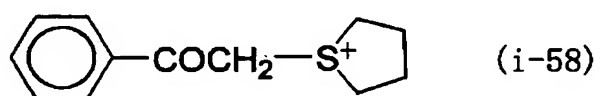


20



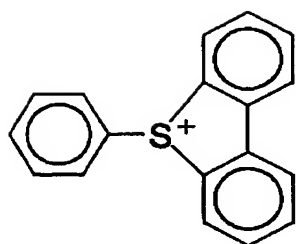
30

【0080】
【化58】

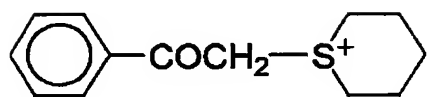


40

【0081】
【化59】



(i-60)

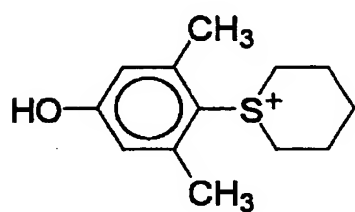


(i-61)

10

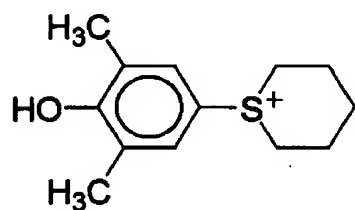
【0082】

【化60】



(i-62)

20

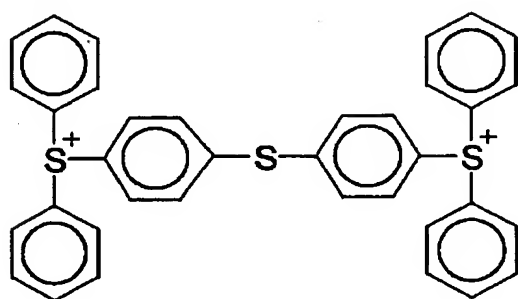


(i-63)

【0083】

【化61】

30

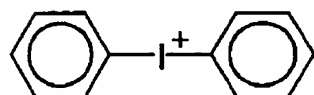


(i-64)

40

【0084】

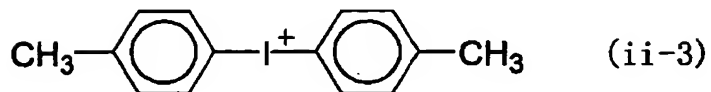
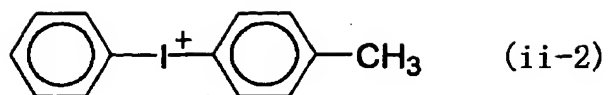
【化62】



(ii-1)

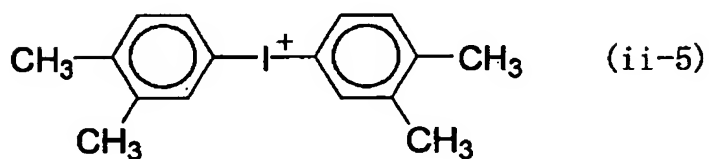
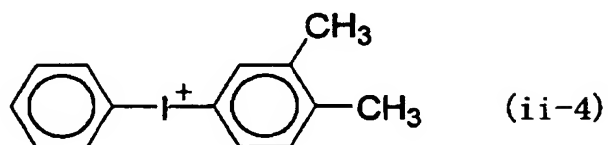
【0085】

【化63】



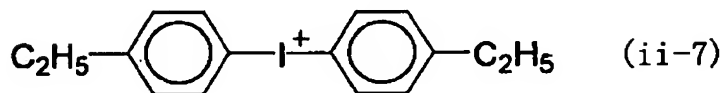
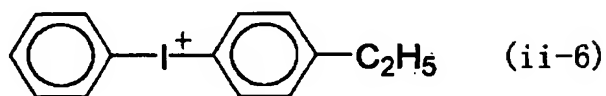
【0086】
【化64】

10



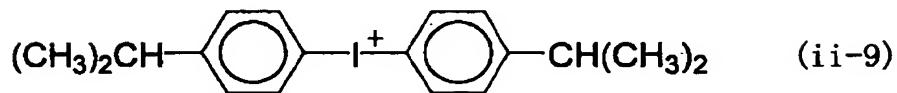
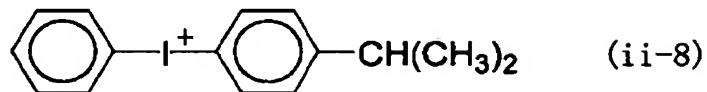
20

【0087】
【化65】



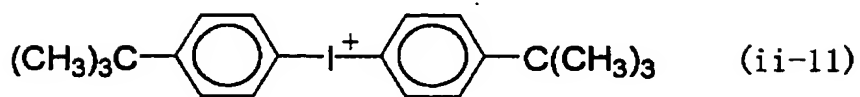
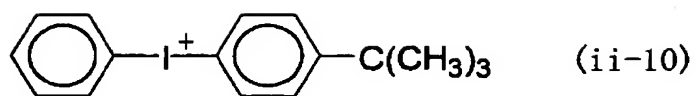
30

【0088】
【化66】



40

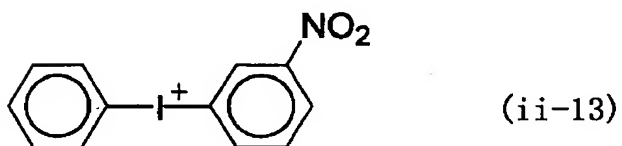
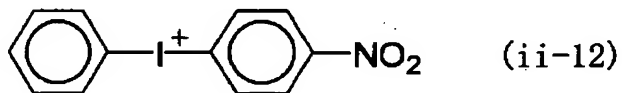
【0089】
【化67】



【0090】

【化68】

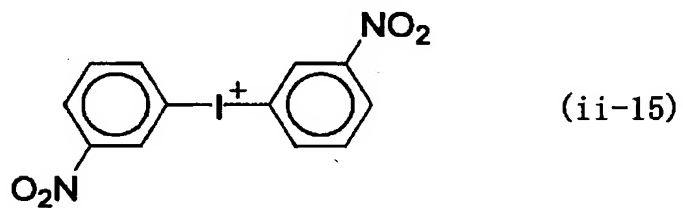
10



20

【0091】

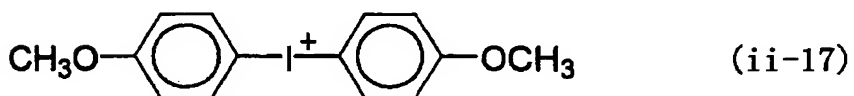
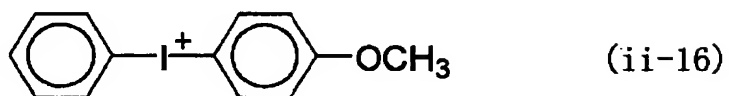
【化69】



30

【0092】

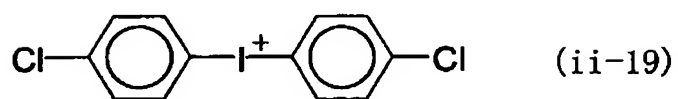
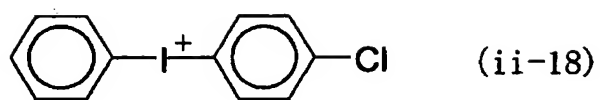
【化70】



40

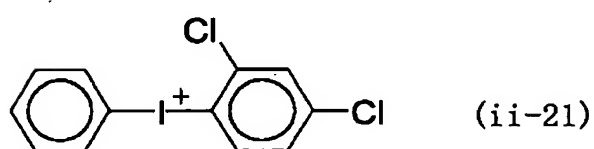
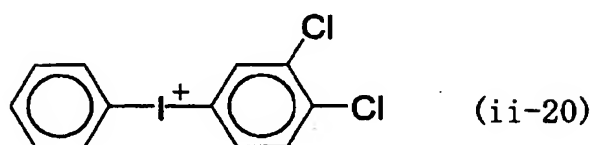
【0093】

【化71】



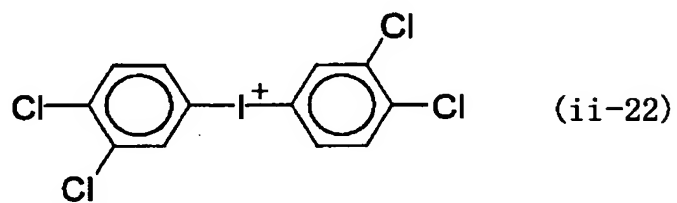
【0094】
【化72】

10

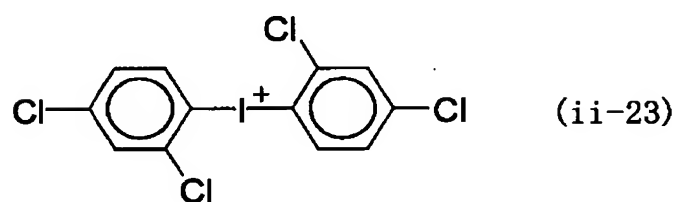


20

【0095】
【化73】

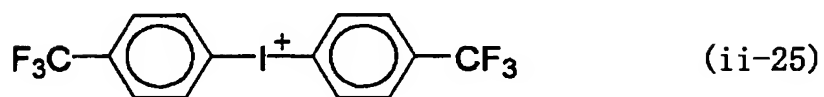
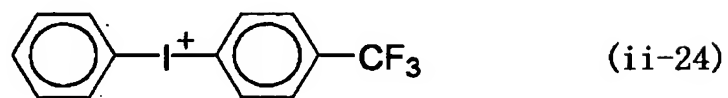


30

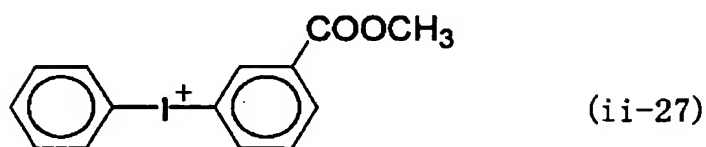
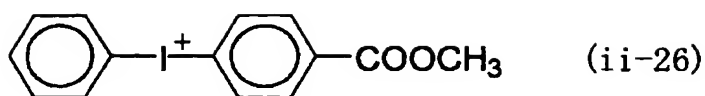


【0096】
【化74】

40

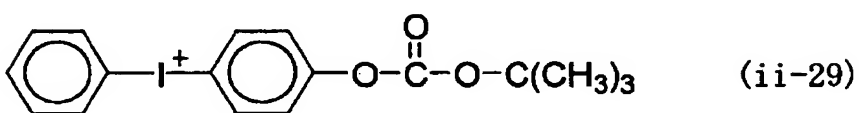
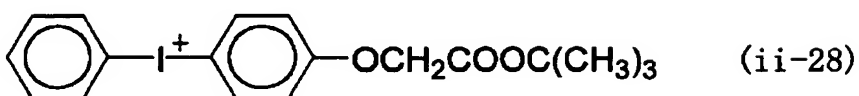


【0097】
【化75】



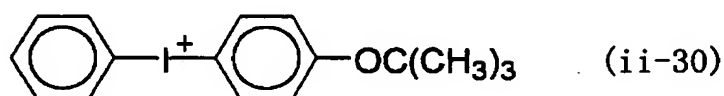
10

【0098】
【化76】



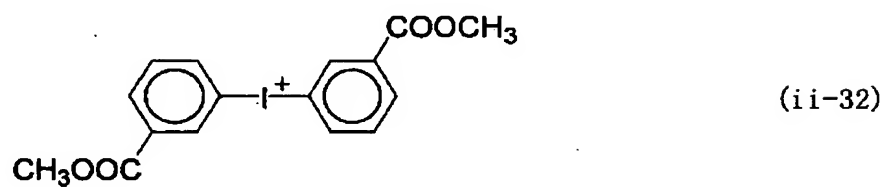
20

【0099】
【化77】



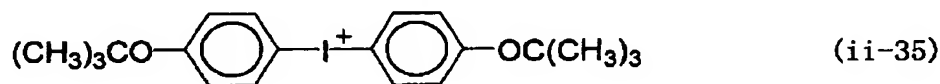
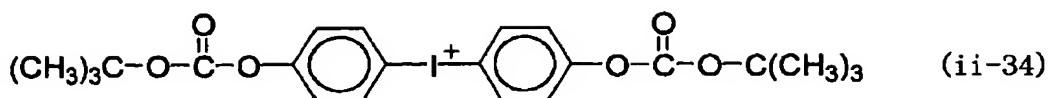
30

【0100】
【化78】



40

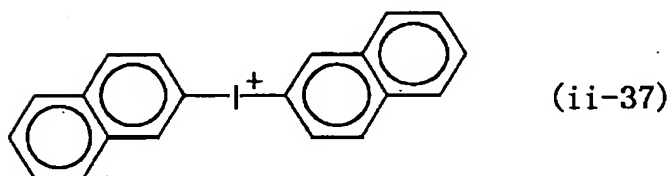
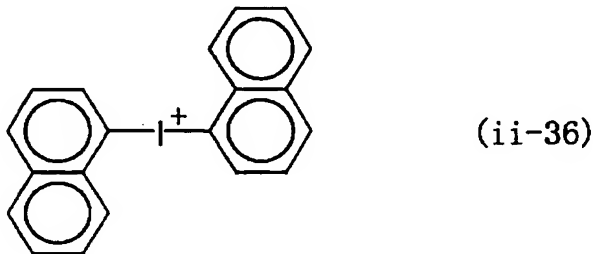
【0101】
【化79】



【0102】

【化80】

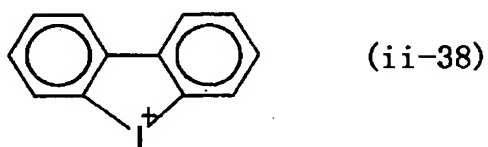
10



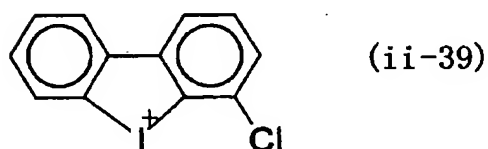
20

【0103】

【化81】



30



【0104】

これらの1価のオニウムカチオンのうち、例えば、前記式(i-1)、式(i-2)、式(i-6)、式(i-8)、式(i-13)、式(i-19)、式(i-25)、式(i-27)、式(i-29)、式(i-51)または式(i-54)で表されるスルホニウムカチオン；前記式(ii-1)または式(ii-11)で表されるヨードニウムカチオン等が好ましい。

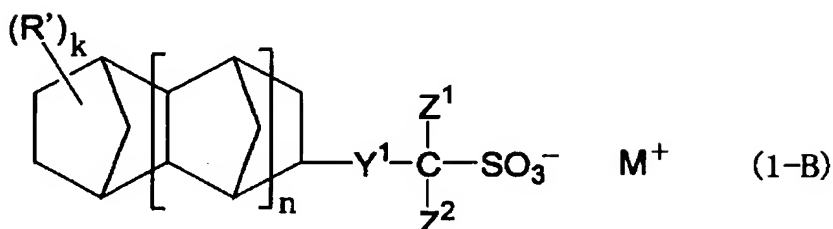
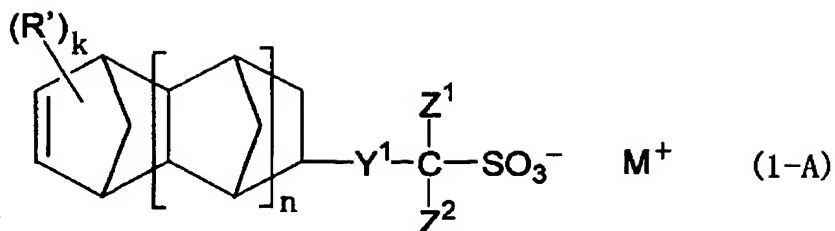
【0105】

好ましいスルホン酸オニウム塩化合物(1)としては、例えば、下記一般式(1-A)または一般式(1-B)で表される化合物等を挙げることができる。

【0106】

【化82】

40



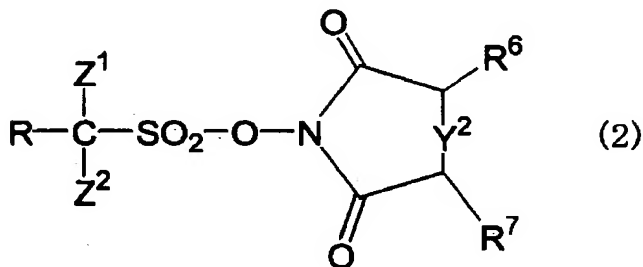
〔一般式 (1-A) および一般式 (1-B) において、 Z^1 および Z^2 は一般式 (I) におけるそれぞれ Z^1 および Z^2 と同義であり、 Y^1 、 R' 、 k および n は一般式 (I-A) および一般式 (I-B) におけるそれぞれ Y^1 、 R' 、 k および n と同義であり、 M^+ は一般式 (1) における M^+ と同義である。〕

【0107】

また、酸発生剤 (I) のうち、非イオン性化合物としては、例えば、下記一般式 (2) で表される N-スルホニルオキシイミド化合物 (以下、「N-スルホニルオキシイミド化合物 (2)」という。) を挙げることができる。

【0108】

【化83】



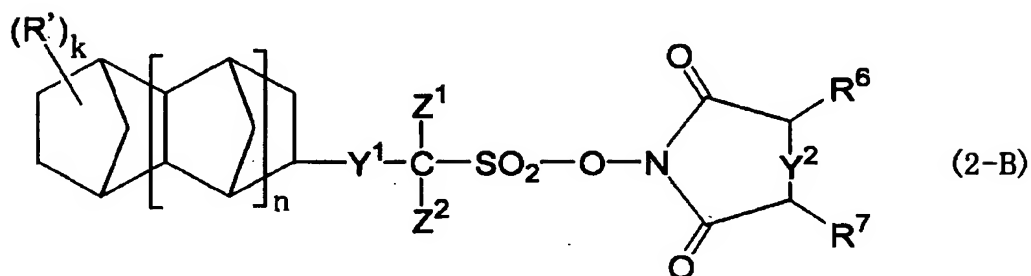
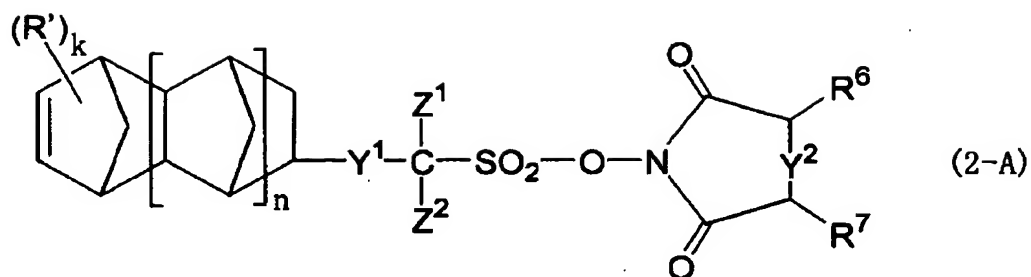
〔一般式 (2) において、 R 、 Z^1 および Z^2 は一般式 (I) におけるそれぞれ R 、 Z^1 および Z^2 と同義であり、 R^6 および R^7 は相互に独立に水素原子または置換もしくは非置換の 1 価の有機基を示すか、あるいは R^6 および R^7 が相互に結合してそれらが結合している炭素原子と共に環を形成しており、 Y^2 は単結合、二重結合または 2 価の有機基を示す。〕

【0109】

好ましい N-スルホニルオキシイミド化合物 (2) としては、例えば、下記一般式 (2-A) または一般式 (2-B) で表される化合物等を挙げることができる。

【0110】

【化84】



10

〔一般式(2-A)および一般式(2-B)において、 Z^1 および Z^2 は一般式(I)におけるそれぞれ Z^1 および Z^2 と同義であり、 Y^1 、 R' 、 k および n は一般式(I-A) および一般式(I-B)におけるそれぞれ Y^1 、 R' 、 k および n と同義であり、 R^6 、 R^7 および Y^2 は一般式(2)におけるそれぞれ R^6 、 R^7 および Y^2 と同義である。〕

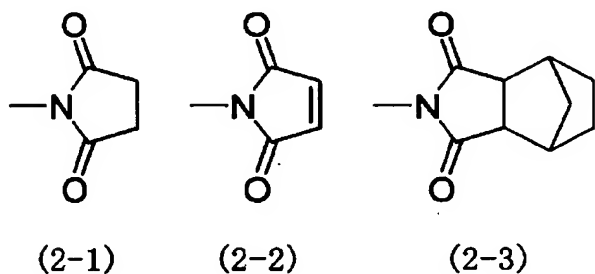
【0111】

一般式(2)、一般式(2-A)および一般式(2-B)において、各式中のスルホニルオキシ基(SO_2-O-)に結合した好ましいイミド基としては、例えば、下記式(2-1)～(2-9)の基等を挙げることができる。

【0112】

【化85】

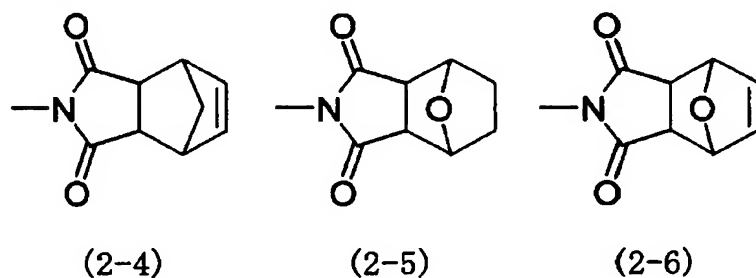
30



【0113】

【化86】

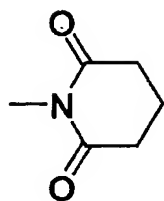
40



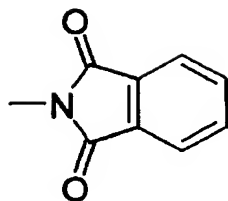
【0114】

50

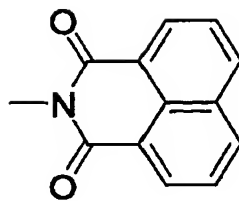
【化 8 7】



(2-7)



(2-8)



(2-9)

10

【0 1 1 5】

これらのイミド基のうち、例えば、前記式 (2-1)、式 (2-4)、式 (2-8) または式 (2-9) で表される基等が好ましい。

【0 1 1 6】

ここで、スルホン酸オニウム塩化合物 (1) の製造法について詳細に説明する。

スルホン酸オニウム塩化合物 (1) は、例えば、「D. D. DesMarteau, Inorganic Chemistry, Vol. 32, 5007, 1993」および「J. V. Crivello, Advances in Polymer Science 62, 49, 1984」に記載されている一般的な方法に準じて製造することができる。

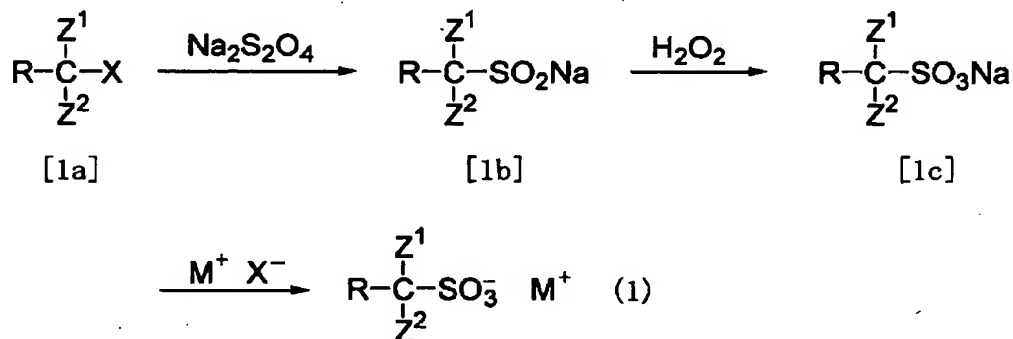
20

即ち、下記反応式 [1] に示すように、対応する前駆化合物 [1a] を、無機塩基の共存下で、亜二チオン酸ナトリウムと反応させることにより、スルフィン酸塩 [1b] に変換し、これを過酸化水素などの酸化剤にて酸化することにより、スルホン酸塩 [1c] 等のスルホン酸塩 (1C) に変換したのち、対イオン交換前駆体 $M^+ X^-$ とのイオン交換反応を行うことにより製造することができる。

【0 1 1 7】

【化 8 8】

反応式[1]



30

〔反応式 [1] において、X は脱離性の 1 価の基を示し、 X^- は 1 価のアニオンを示す。〕

【0 1 1 8】

前駆化合物 [1a] 中の X の脱離性の 1 価の基としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子のほか、メタンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基等を挙げることができ、好ましくは臭素原子、ヨウ素原子である。

【0 1 1 9】

前駆化合物 [1a] と亜二チオン酸ナトリウムとの反応において、亜二チオン酸ナトリウムの前駆化合物 [1a] に対するモル比は、通常、0.01~100、好ましくは 1.0~10 である。

50

反応時に使用される無機塩基としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等挙げることができ、好ましくは炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等である。

無機塩基の亜二チオン酸ナトリウムに対するモル比は、通常、1.0～10.0、好ましくは2.0～4.0である。

この反応は、好ましくは有機溶媒と水との混合溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等の、水との相溶性のよい溶媒が好ましく、さらに好ましくはN,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等であり、特に好ましくはアセトニトリルである。

10

有機溶媒の使用割合は、有機溶媒と水との合計100重量部に対して、通常、5～100重量部、好ましくは10～100重量部、さらに好ましくは20～90重量部である。

反応温度は、通常、40～200℃、好ましくは60～120℃であり、反応時間は、通常、0.5～72時間、好ましくは2～24時間である。反応温度が有機溶媒あるいは水の沸点より高い場合は、オートクレーブなどの耐圧容器を使用する。

【0120】

また、スルフィン酸塩 [1b] の酸化反応において、酸化剤としては、過酸化水素のほか、メタクロロ過安息香酸、t-ブチルヒドロペルオキシド、ペルオキシ硫酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過ホウ素酸ナトリウム、メタヨウ素酸ナトリウム、クロム酸、二クロム酸ナトリウム、ハロゲン、ヨードベンゼンジクロリド、ヨードベンゼンジアセテート、酸化オスミウム(VII)、酸化ルテニウム(VII)、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、酸素ガス、オゾンガス等を挙げることができ、好ましくは過酸化水素、メタクロロ過安息香酸、t-ブチルヒドロペルオキシド等である。

20

酸化剤のスルフィン酸塩 [1b] に対するモル比は、通常、1.0～10.0、好ましくは1.5～4.0である。

また、前記酸化剤と共に遷移金属触媒を併用することもできる。

前記遷移金属触媒としては、例えば、タングステン酸二ナトリウム、塩化鉄(III)、塩化ルテニウム(III)、酸化セレン(IV)等を挙げることができ、好ましくはタングステン酸二ナトリウムである。

遷移金属触媒のスルフィン酸塩 [1b] に対するモル比は、通常、0.001～2.0、好ましくは0.01～1.0、さらに好ましくは0.03～0.5である。

30

【0121】

さらに、前記酸化剤および遷移金属触媒に加え、反応液のpH調整の目的で、緩衝剤を併用することもできる。

前記緩衝剤としては、例えば、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム等を挙げることができる。緩衝剤のスルフィン酸塩 [1b] に対するモル比は、通常、0.01～2.0、好ましくは0.03～1.0、さらに好ましくは0.05～0.5である。

この反応は、通常、反応溶媒中で行われる。反応溶媒としては、水や、例えば、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機溶媒が好ましく、さらに好ましくはメタノール、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等であり、特に好ましくはメタノールである。

40

反応溶媒のスルフィン酸塩 [1b] 100重量部に対する使用量は、通常、5～100重量部、好ましくは10～100重量部、さらに好ましくは20～50重量部である。また必要に応じて、前記有機溶媒と水とを併用することもでき、その場合の有機溶媒の使用割合は、有機溶媒と水との合計100重量部に対して、通常、5～100重量部、好ましくは10～100重量部、さらに好ましくは20～90重量部である。

反応温度は、通常、0～100℃、好ましくは5～60℃、さらに好ましくは5～40℃であり、反応時間は、通常、0.5～72時間、好ましくは2～24時間である。

50

【0122】

また、スルホン酸塩 [1c] のイオン交換反応は、例えば、「J. V. Crivello, *Advances in Polymer Science* 62, 49, 1984」に記載されている一般的な方法に準じて行うことができる。

前記イオン交換反応に際しては、例えば、イオン交換クロマトグラフィーなどの方法を採用することができる。

反応式 [1] における X^- の1価のアニオンとしては、例えば、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、過塩素酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸二水素イオン、四フッ化ホウ酸イオン、脂肪族スルホン酸イオン、芳香族スルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン、六フッ化リン酸イオン、六塩化アンチモン酸イオン等を挙げることができ、好ましくは Cl^- 、 Br^- 、硫酸水素イオン、四フッ化ホウ酸イオン、脂肪族スルホン酸イオン等であり、さらに好ましくは塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸水素イオンである。対イオン交換前駆体のスルホン酸塩 [1c] に対するモル比は、通常、0.1～10.0、好ましくは0.3～4.0であり、さらに好ましくは0.7～2.0である。

【0123】

この反応は、通常、反応溶媒中で行われる。反応溶媒としては、水や、例えば、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒が好ましく、さらに好ましくは水、メタノール、N, N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等であり、特に好ましくは水である。

反応溶媒の使用量は、対イオン交換前駆体100重量部に対して、通常、5～100、好ましくは10～100重量部、さらに好ましくは20～50重量部である。また必要に応じて、水と有機溶媒とを併用することができ、この場合の有機溶媒の使用割合は、水と有機溶媒との合計100重量部に対して、通常、5～100重量部、好ましくは10～100重量部、さらに好ましくは20～90重量部である。

反応温度は、通常、0～80℃、好ましくは5～30℃であり、反応時間は、通常、10分～6時間、好ましくは30分～2時間である。

【0124】

このようにして得たスルホン酸オニウム塩化合物 (1) は、有機溶剤で抽出して精製することもできる。

精製に際して使用される有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル等のエステル類；ジエチルエーテル等のエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化アルキル類等の、水と混合しない有機溶剤が好ましい。

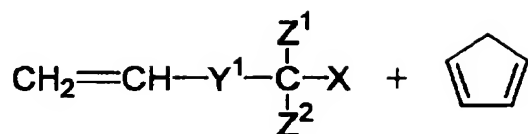
【0125】

また、一般式 (1-A) で表されるスルホン酸オニウム塩化合物 (1) は、例えば、下記反応式 [2] に示すように、対応するエチレン誘導体 [2a] と対応するシクロペンタジエン系化合物とのディールス-アルダー反応により、ノルボルネン誘導体 [2b] を合成し、あるいは下記反応式 [3] に示すように、対応するシクロペンタジエン系化合物と反応式 [2] の手順で得たノルボルネン誘導体 [2b] とのディールス-アルダー反応により、ノルボルネン誘導体 [3b] を合成して、これらのノルボルネン誘導体に対して、前記反応式 [1] に示す手順で反応させることにより製造することができる。なお、ノルボルネン環ないしノルボルナン環を合計3つ以上有するスルホン酸オニウム塩化合物 (1) は、反応式 [3] に示す手順を繰り返して多環ノルボルネン誘導体を合成したのち、前記と同様にして製造することができる。

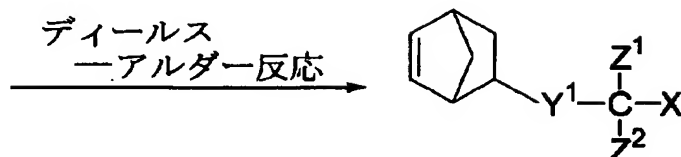
【0126】

【化89】

反応式[2]



[2a]



[2b]

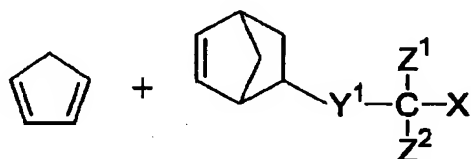
10

〔反応式 [2] において、 Z^1 および Z^2 は一般式 (I) におけるそれぞれ Z^1 および Z^2 と同義であり、 Y^1 は一般式 (I-A) および一般式 (I-B) における Y^1 と同義 20
であり、 X は反応式 [1] における X と同義である。〕

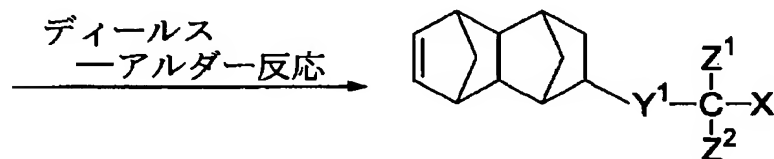
【0127】

【化90】

反応式[3]



[2b]



[3b]

30

40

〔反応式 [3] において、 Z^1 および Z^2 は一般式 (I) におけるそれぞれ Z^1 および Z^2 と同義であり、 Y^1 は一般式 (I-A) および一般式 (I-B) における Y^1 と同義
であり、 X は反応式 [1] における X と同義である。〕

【0128】

ここで、反応式 [2] および反応式 [3] についてさらに具体的に説明する。反応式
[2] および反応式 [3] における各ディールス—アルダー反応は、例えば、「Comprehensive Organic Synthesis, B. M. Trost & I. Fleming, Pergamon Press, New York, 1991, Vol. V, pp 315」に記載されている一般的な 50

方法に準じて行うことができる。

これらのディールスーアルダー反応に際して、エチレン誘導体 [2 a] のシクロペンタジエン系化合物に対するモル比、並びにシクロペンタジエン系化合物のノルボルネン誘導体 [2 b] に対するモル比はそれぞれ、通常、0.01~100、好ましくは0.1~10である。

これらの反応は、無溶媒下で、あるいはトルエン、キシレン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,2-ジクロロエタン等の反応溶媒中で行われる。

反応温度は、通常、20~250℃、好ましくは80~180℃であり、反応時間は、通常、0.5~24時間、好ましくは4~12時間である。反応温度が反応原料あるいは反応溶媒の沸点より高い場合は、オートクレーブなどの耐圧容器を使用する。

10

【0129】

また、一般式 (1-B) で表されるスルホン酸オニウム塩化合物 (1) は、例えば、前記反応式 [2]、反応式 [3] 等に示す手順で合成したノルボルネン誘導体 [2 b]、ノルボルネン誘導体 [3 b] 等のノルボルネン誘導体を、水素添加触媒の存在下、反応溶媒中で、水素ガスと接触させることにより実施することができる。

前記水素添加触媒としては、例えば、ラネーニッケル、パラジウム-炭素、酸化白金 (IV)、ロジウム-炭素、ロジウム-アルミナ、ルテニウム-炭素、トリス (トリフェニルホスフィン) クロロロジウム (I) 等の遷移金属触媒を挙げることができる。

前記遷移金属触媒の各ノルボルネン誘導体に対する重量比は、通常、0.001~1、好ましくは0.01~0.2である。

20

また、水素添加反応時の水素ガスの圧力は、通常、1~120気圧、好ましくは1~100気圧、さらに好ましくは1~50気圧である。

この反応は、通常、反応溶媒中で行われる。反応溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、酢酸エチル、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、1,2-ジクロロエタン等の有機溶媒が好ましい。

反応溶媒の各ノルボルネン誘導体に対する重量比は、通常、1~100、好ましくは5~100、さらに好ましくは10~80である。

反応温度は、通常、20~200℃、好ましくは20~150℃、さらに好ましくは20~100℃であり、反応時間は、通常、0.5~24時間、好ましくは4~12時間である。反応温度が反応原料あるいは反応溶媒の沸点より高い場合、あるいは用いられる水素ガスの圧力が1気圧を超える場合には、オートクレーブなどの耐圧容器を使用する。

30

【0130】

次に、N-スルホニルオキシイミド化合物 (2) の製造法について詳細に説明する。

N-スルホニルオキシイミド化合物 (2) は、例えば、前記反応式 [1] に示すスルフィン酸塩 [1 b] あるいはスルホン酸塩 [1 c] を用いて製造することができる。

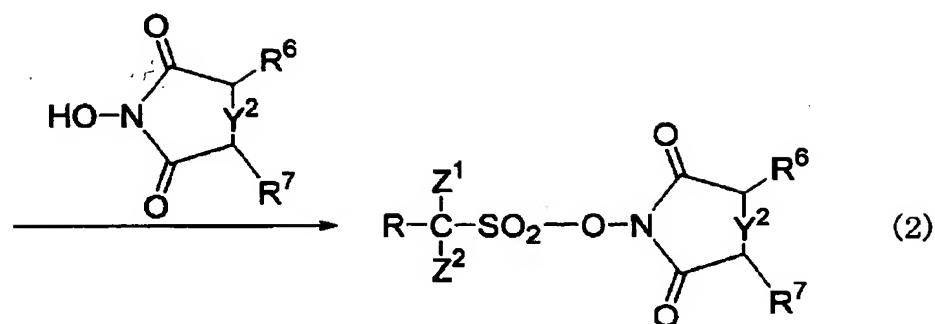
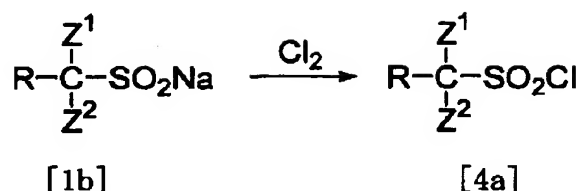
即ち、下記反応式 [4] に示すように、スルフィン酸塩 [1 b] を、塩素ガス等のハロゲン化剤を用いて、スルホニルクロリド [4 a] 等のスルホニルハライド化合物 (4 A) に変換し、これに対応するN-ヒドロキシイミド化合物と共に、塩基触媒の存在下、反応溶媒中で反応させることにより製造することができる。

【0131】

【化91】

40

反応式[4]



【0132】

スルフィン酸塩 [1b] と塩素化剤との反応は、例えば、「D. D. DesMar-
teau, Inorganic Chemistry, Vol. 32, 5007,
1993」に記載されている一般的な方法または後述の合成例*に記載した方法に準じ
て行うことができる。

前記反応に際しては、例えば、塩素ガスを反応液中に吹き込むなどの方法を採用すること
ができる。

反応時のスルフィン酸塩 [1b] に対する塩素化剤の使用量は、通常、大過剰量である
。

この反応は、通常、反応溶媒中で行われる。反応溶媒としては、例えば、水や、例えば、
テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、
アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒が好ましく、さらに好ましくは水、
メタノール、N, N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等
の有機溶媒が好ましく、特に好ましくは水である。

反応溶媒のスルフィン酸塩 [1b] 100重量部に対する使用量は、通常、5～100
重量部、好ましくは10～100重量部、さらに好ましくは20～50重量部である。また
必要に応じて、水と前記有機溶媒とを併用することもでき、その場合の有機溶媒の使用
割合は、水と有機溶媒との合計100重量部に対して、通常、5～100重量部、好まし
くは10～100重量部、さらに好ましくは20～90重量部である。

反応温度は、通常、0～100℃、好ましくは5～60℃、さらに好ましくは5～40℃
であり、反応時間は、通常、5分～12時間、好ましくは10分～5時間である。

【0133】

また、スルホニルクロリド [4a] とN-ヒドロキシイミド化合物との反応に際して、
N-ヒドロキシイミド化合物のスルホニルクロリド [4a] に対するモル比は、通常0
．1～10．0、好ましくは0．3～5．0、さらに好ましくは0．5～2．0である。
この反応は、通常、反応溶媒中で行われる。反応溶媒としては、例えば、アセトニトリル
、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、塩化メチレン、
臭化メチレン、クロロホルム等の有機溶媒が好ましく、さらに好ましくはアセトニトリル
、テトラヒドロフラン、塩化メチレン等である。

反応溶媒のスルホニルクロリド [4a] 100重量部に対する使用量は、通常、5～1

00重量部、好ましくは10～100重量部、さらに好ましくは20～50重量部である。

前記塩基触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、N, N-ジ-*i*-プロピル・エチルアミン、2, 6-ルチジン、N, N-ジエチルアニリン、4-ジメチルアミノピリジン、ジアザビスクロウンデセン等が好ましく、さらに好ましくはトリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン等である。

塩基触媒のスルホニルクロリド [4 a] に対するモル比は、通常1.0～10.0、好ましくは1.5～5.0、さらに好ましくは1.5～3.0である。

反応温度は、通常、0～80℃、好ましくは5～30℃であり、反応時間は、通常、5分～6時間、好ましくは10分～2時間である。

10

【0134】

また、一般式(2-A)または一般式(2-B)で表されるN-スルホニルオキシイミド化合物(2)は、例えば、前記一般式(1-A)または一般式(1-B)で表されるスルホン酸オニウム塩化合物(1)の製造法について記載したノルボルネン誘導体 [2 b]、ノルボルネン誘導体 [3 b] 等のノルボルネン誘導体やその水素添加物を用いて、前記反応式 [1] に示す手順によりスルフィン酸塩 [1 b] としたのち、反応式 [4] に示す手順と同様にして製造することができる。

【0135】

さらに、スルホン酸オニウム塩化合物(1)およびN-スルホニルオキシイミド化合物(2)以外の酸発生剤(I)としては、例えば、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。

20

以下、これらの化合物について説明する。

【0136】

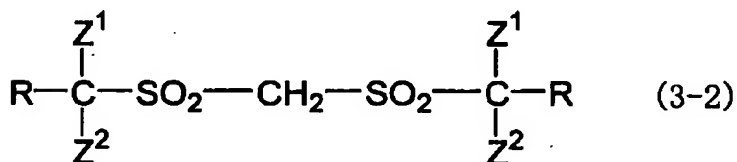
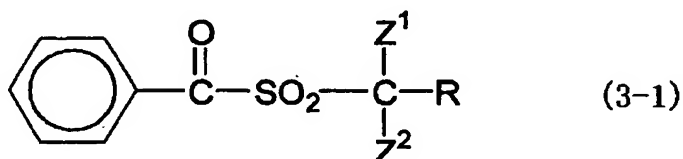
前記スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

スルホン化合物の具体例としては、例えば、下記一般式(3-1)、一般式(3-2)で表される化合物等を挙げることができる。

【0137】

【化92】

30



40

[一般式(3-1)および一般式(3-2)において、R、Z¹およびZ²は一般式(I)におけるそれぞれR、Z¹およびZ²と同義であり、一般式(3-2)における2個のR、Z¹およびZ²はそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。]

【0138】

前記スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

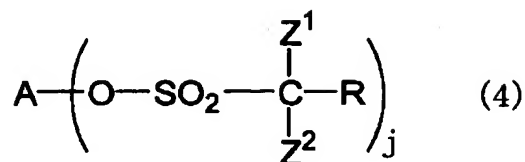
スルホン酸エステルの具体例としては、例えば、下記一般式(4)で表される化合物等を

50

挙げることができる。

【0139】

【化93】



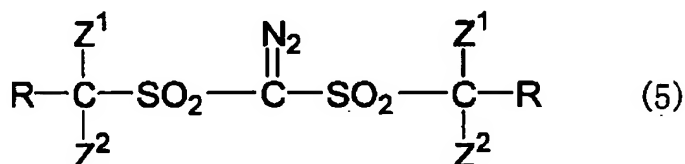
〔一般式(4)において、R、Z¹ および Z² は一般式(I)におけるそれぞれ R、Z¹ および Z² と同義であり、複数存在する R、Z¹ および Z² はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、A はピロガロール、α-メチロールベンゾイン等に由来する j 価の有機残基を示し、j は 1~3 の整数である。〕

【0140】

前記ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式(5)で表される化合物を挙げることができる。

【0141】

【化94】



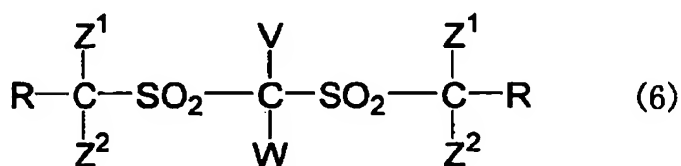
〔一般式(5)において、R、Z¹ および Z² は一般式(I)におけるそれぞれ R、Z¹ および Z² と同義であり、2 個の R、Z¹ および Z² はそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。〕

【0142】

前記ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式(6)で表される化合物等を挙げることができる。

【0143】

【化95】

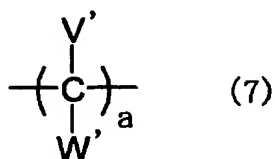


【0144】

〔一般式(6)において、R、Z¹ および Z² は一般式(I)におけるそれぞれ R、Z¹ および Z² と同義であり、2 個の R、Z¹ および Z² はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、V および W は相互に独立に、アリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の 1 価の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する 1 価の他の有機基を示し、かつ V および W の少なくとも一方がアリール基であるか、あるいは V と W が相互に連結して少なくとも 1 個の不飽和結合を有する単環または多環を形成しているか、あるいは V と W が相互に連結して下記式(7)で表される基

【0145】

【化96】



【0146】

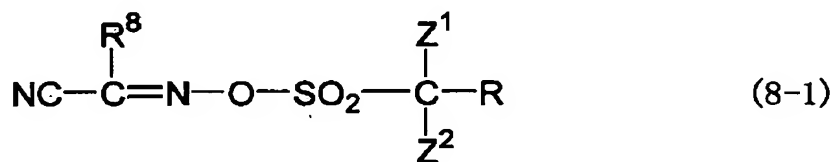
(式中、V' およびW' は相互に独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合したV' とW' が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、複数存在するV' およびW' はそれぞれ同一でも異なってもよく、a は2～10の整数である。) 10
を形成している。]

【0147】

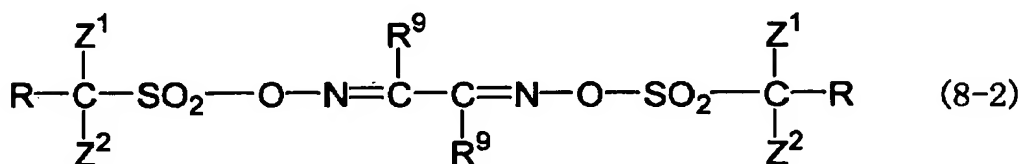
前記オキシムスルホネート化合物としては、例えば、一般式(8-1)または一般式(8-2)で表される化合物等を挙げることができる。

【0148】

【化97】



20



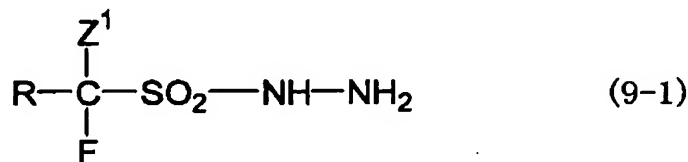
[一般式(8-1)および一般式(8-2)において、R、Z¹ およびZ² は一般式(I 30)におけるそれぞれR、Z¹ およびZ² と同義であり、一般式(8-2)における2個のR、Z¹ およびZ² はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、R⁸ および各R⁹ は相互に独立に1価の有機基を示す。]

【0149】

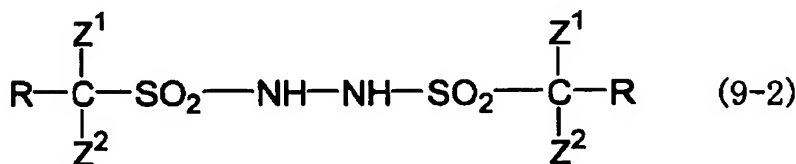
前記ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、一般式(9-1)または一般式(9-2)で表される化合物等を挙げることができる。

【0150】

【化98】



40



50

〔一般式(9-1)および一般式(9-2)において、R、 Z^1 および Z^2 は一般式(I)におけるそれぞれR、 Z^1 および Z^2 と同義であり、一般式(9-2)における2個のR、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。〕

【0151】

ポジ型感放射線性樹脂組成物

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、

(イ) (A) 酸発生剤(I)および(B) 酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「酸解離性基含有樹脂」という。)を含有する組成物(以下、「ポジ型感放射線性樹脂組成物(イ)」という。)、または

(ロ) (A) 酸発生剤(I)、(C) アルカリ可溶性樹脂および(D) アルカリ溶解性制御剤を含有する組成物(以下、「ポジ型感放射線性樹脂組成物(ロ)」という。)からなる。

これらのポジ型感放射線性樹脂組成物における酸発生剤(I)としては、熱的および化学的に安定なものが好ましい。

以下、ポジ型感放射線性樹脂組成物(イ)およびポジ型感放射線性樹脂組成物(ロ)について説明する。

【0152】

ポジ型感放射線性樹脂組成物(イ)およびポジ型感放射線性樹脂組成物(ロ)において、酸発生剤(I)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

ポジ型感放射線性樹脂組成物(イ)およびポジ型感放射線性樹脂組成物(ロ)において、酸発生剤(I)の使用量は、酸発生剤(I)や場合により使用される他の酸発生剤の種類によっても異なるが、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.1~15重量部、さらに好ましくは0.2~12重量部である。この場合、酸発生剤(I)の使用量が0.1重量部未満では、本発明の所期の効果が十分発現され難くなるおそれがあり、一方20重量部を超えると、放射線に対する透明性、パターン形状、耐熱性等が低下するおそれがある。

【0153】

〈酸解離性基含有樹脂〉

ポジ型感放射線性樹脂組成物(イ)における酸解離性基含有樹脂は、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、カルボキシ基等の1種以上の酸素含有官能基を有する樹脂中の該酸素含有官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂である。

ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0154】

酸解離性基含有樹脂における前記酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-プロモフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、4-メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、アダマンチルメチル基、4-プロモベンジル基、4-ニトロベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-メチルチオベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メト

キシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*-プロポキシカルボニルメチル基、*i*-プロポキシカルボニルメチル基、*n*-ブトキシカルボニルメチル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-*n*-プロポキシカルボニルエチル基、1-*i*-プロポキシカルボニルエチル基、1-*n*-ブトキシカルボニルエチル基、1-*t*-ブトキシカルボニルエチル基、1-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

【0155】

また、前記1-置換-*n*-プロピル基としては、例えば、1-メトキシ-*n*-プロピル基、1-エトキシ-*n*-プロピル基等を挙げることができる。

また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、*i*-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-*i*-プロピルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-*t*-ブチルシリル基、トリ-*t*-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。

また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、*i*-プロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-*i*-プロピルゲルミル基、トリ-*i*-プロピルゲルミル基、*t*-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-*t*-ブチルゲルミル基、トリ-*t*-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0156】

また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、*p*-トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシル基、4-メトキシシクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブromoテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロ

チオフェン-1, 1-ジオキシド基や、メチルアダマンチル基、エチルアダマンチル基、メチルトリシクロデカニル基、エチルトリシクロデカニル基、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、基-C(R¹⁰)。(式中、各R¹⁰は相互に独立に炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されてもよい炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基を示し、かつ少なくとも1つのR¹⁰が置換されてもよい炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基であるか、あるいは何れか2つのR¹⁰が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に、置換されてもよい炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りのR¹⁰が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されてもよい炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基である。)

10

等を挙げることができる。

【0157】

これらの酸解離性基のうち、ベンジル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、メチルアダマンチル基、エチルアダマンチル基、メチルトリシクロデカニル基、エチルトリシクロデカニル基、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、基-C(R¹⁰)、等が好ましい。

20

【0158】

好ましい基-C(R¹⁰)の具体例としては、1-(2-ノルボルニル)-1-メチルエチル基、1-(5-ヒドロキシ-2-ノルボルニル)-1-メチルエチル基、1-(3-テトラシクロデカニル)-1-メチルエチル基、1-(8-ヒドロキシ-3-テトラシクロデカニル)-1-メチルエチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル基、1-(3-ヒドロキシ-1-アダマンチル)-1-メチルエチル基、2-メチル-2-ノルボルニル基、2-メチル-5-ヒドロキシ-2-ノルボルニル基、3-メチル-3-テトラシクロデカニル基、3-メチル-8-ヒドロキシ-3-テトラシクロデカニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-7-ヒドロキシ-2-アダマンチル基等を挙げることができる。

30

【0159】

酸解離性基含有樹脂中における酸解離性基の導入率(酸解離性基含有樹脂中の酸素含有官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合)は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10~100%、さらに好ましくは15~100%である。

【0160】

酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量(以下、「M_w」という。)は、好ましくは1,000~500,000、さらに好ましくは1,000~300,000、特に好ましくは3,000~300,000である。

40

また、酸解離性基含有樹脂のM_wとゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算数分子量(以下、「M_n」という。)との比(M_w/M_n)は、通常、1~10、好ましくは1~5である。

前記酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0161】

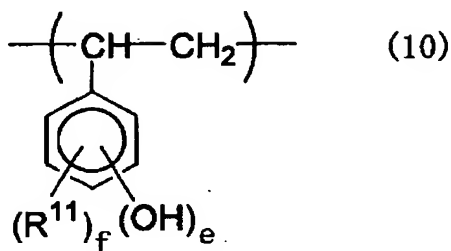
KrFエキシマレーザーを用いるポジ型感放射線性樹脂組成物(イ)に特に好適に用いられる酸解離性基含有樹脂としては、下記一般式(10)で表される繰返し単位を1種以上および前記酸解離性基を有する繰返し単位を1種以上有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(B1)」という。)が好ましい。なお、樹脂(B1)

50

）は、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、電子線等を用いるポジ型感放射線性樹脂組成物（イ）にも好適に使用することができる。

【0162】

【化99】



10

〔一般式（10）において、R¹¹は水素原子または1価の有機基を示し、eおよびfはそれぞれ1～3の整数で、（e+f）≤5である。〕

【0163】

一般式（10）で表される繰り返し単位としては、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレン、2-メチル-4-ヒドロキシスチレン、2-メチル-3-ヒドロキシスチレン、4-メチル-3-ヒドロキシスチレン、5-メチル-3-ヒドロキシスチレン、3,4-ジヒドロキシスチレン、2,4,6-トリヒドロキシスチレン等 20

の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。
これらの繰り返し単位のうち、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

【0164】

また、前記酸解離性基を有する繰り返し単位としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を含有する繰り返し単位、好ましくは前記一般式（10）で表される繰り返し単位あるいは（メタ）アクリル酸の重合性不飽和結合が開裂した繰り返し単位中のフェノール性水酸基あるいはカルボキシル基の水素原子を前記酸解離性基で 30
置換した単位、さらに好ましくは4-*t*-ブトキシスチレン、4-*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン、4-*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン、4-テトラヒドロフラニルオキシスチレン、4-テトラヒドロピラニルオキシスチレン、2-エトキシエトキシスチレン、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、メチルアダマンチル（メタ）アクリレート、エチルアダマンチル（メタ）アクリレート、メチルシクロペンチル（メタ）アクリレート、エチルシクロペンチル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、エチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

【0165】

また、樹脂（B1）は、前記以外の繰り返し単位（以下、「他の繰り返し単位（b1）」 40
という。）を1種以上有することができる。

他の繰り返し単位（b1）としては、例えば、

スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、4-（2-*t*-ブトキシカルボニルエチルオキシ）スチレン等のビニル芳香族化合物；

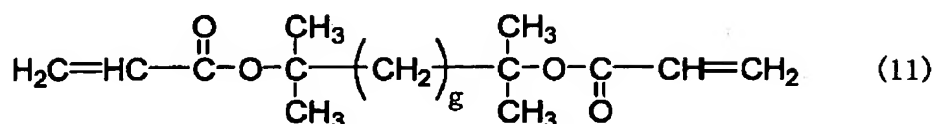
【0123-4】

（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸*n*-プロピル、（メタ）アクリル酸*n*-ブチル、（メタ）アクリル酸*i*-ブチル、（メタ）アクリル酸*n*-ペンチル、（メタ）アクリル酸*n*-ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸フェニル、（ 50

メタ) アクリル酸フェネチルや、下記式 (11) ~ (13) で表される単量体等の (メタ) アクリル酸エステル類;

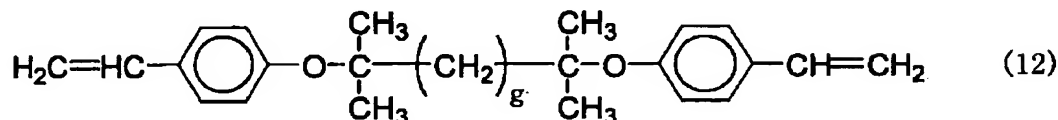
【0166】

【化100】



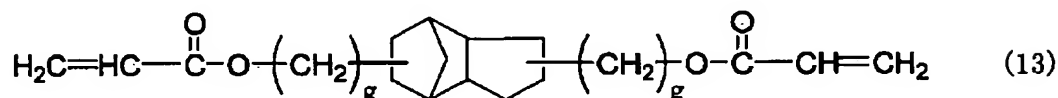
【0167】

【化101】



【0168】

【化102】



〔式 (11) ~ (13) において、g は 1 ~ 6 の整数である。〕

【0169】

(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸類;

(メタ) アクリル酸 2-カルボキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシプロピル等の不飽和カルボン酸のカルボキシアルキルエステル類;

(メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル等の不飽和ニトリル化合物;

(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド等の不飽和アミド化合物;

マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド化合物;

N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物

等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

【0170】

これらの他の繰返し単位 (b1) のうち、スチレン、 α -メチルスチレン、4-(2- α -ブトキシカルボニルエチルオキシ) スチレン、式 (11) で表される単量体、式 (12) で表される単量体等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

また KrF エキシマレーザを用いるポジ型感放射線性樹脂組成物 (イ) には、他の酸解離性基含有樹脂として、クレゾールノボラック樹脂のフェノール性水酸基の水素原子を前記酸解離性基で置換した樹脂も好適に使用することができる。この樹脂における好ましい酸解離性基としては、例えば、エトキシエチル基、 α -ブチル基、 α -ブトキシカルボニル基、 α -ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

【0171】

また、ArF エキシマレーザを用いるポジ型感放射線性樹脂組成物 (イ) に特に好適に

10

20

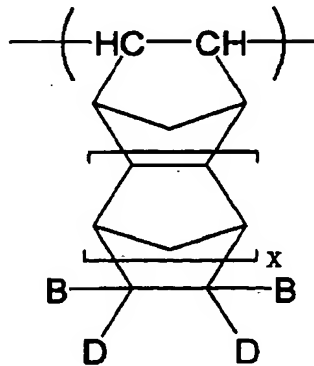
40

50

用いられる酸解離性基含有樹脂としては、下記一般式（14）で表される繰り返し単位を1種以上および／または下記一般式（15）で表される繰り返し単位を1種以上有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂（以下、「樹脂（B2）」という。）が好ましい。なお、樹脂（B2）は、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、電子線等を用いるポジ型感光放射線性樹脂組成物（イ）にも好適に使用することができる。

【0172】

【化103】



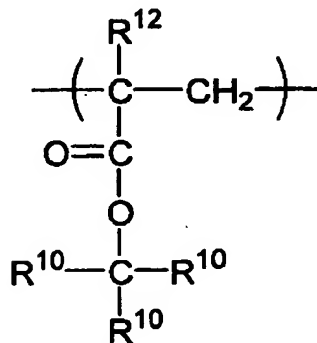
(14)

10

〔一般式（14）において、各Bは互いに独立に水素原子または酸解離性基を示し、かつ少なくとも1つのBが酸解離性基であり、各Dは互いに独立に水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状の1価のアルキル基を示し、xは0～2の整数である。〕

【0173】

【化104】



(15)

30

〔一般式（15）において、R¹²は水素原子またはメチル基を示し、各R¹⁰は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されてもよい炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基を示すか、あるいは何れか2つのR¹⁰が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に、置換されてもよい炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りのR¹⁰が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されてもよい炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基である。〕

【0174】

前記一般式（14）で表される好ましい繰り返し単位としては、例えば、

5-*tert*-ブトキシカルボニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-(4-*tert*-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-(1-エトキシエトキシ)カルボニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-*tert*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロフランオキシカルボニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-

50

2-エン、5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 8-ト-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².⁵.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-(4-ト-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².⁵.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-(1-エトキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².⁵.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².⁵.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-ト-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².⁵.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².⁵.1⁷.1⁰]ドデカ-3- 10
 エン、8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².⁵.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン

等のノルボルネン骨格を有する単体の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

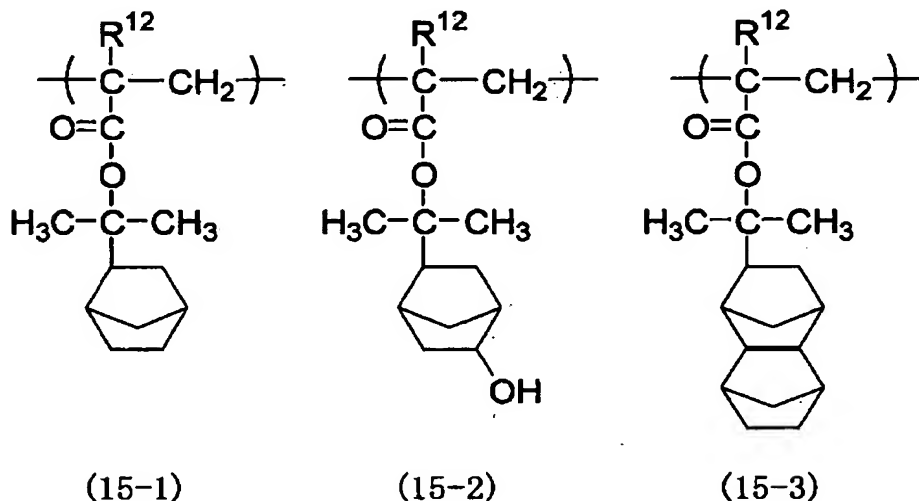
【0175】

また、前記一般式(15)で表される好ましい繰返し単位としては、(メタ)アクリル酸ト-ブチルの重合性不飽和結合が開裂した単位や、下記式(15-1)～(15-12)で表される繰返し単位等を挙げることができる。

【0176】

【化105】

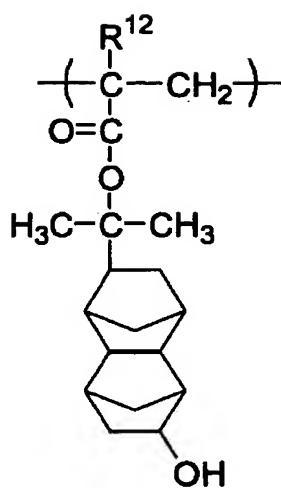
20



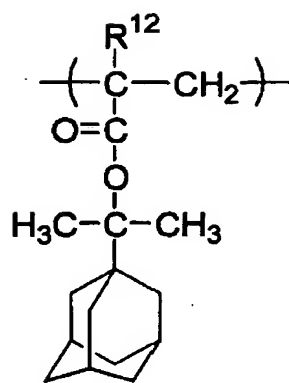
30

【0177】

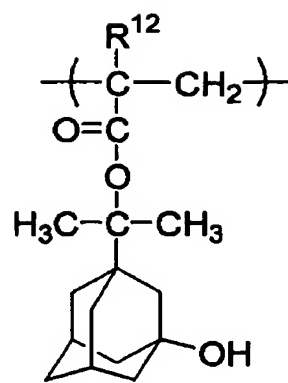
【化106】



(15-4)



(15-5)



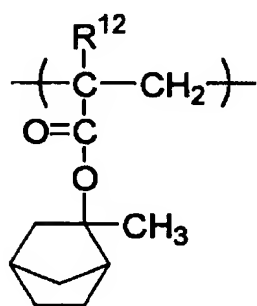
(15-6)

10

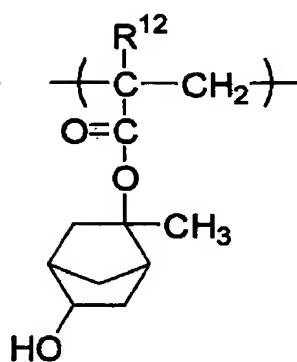
【0178】

【化107】

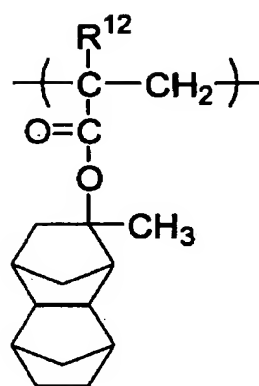
20



(15-7)



(15-8)

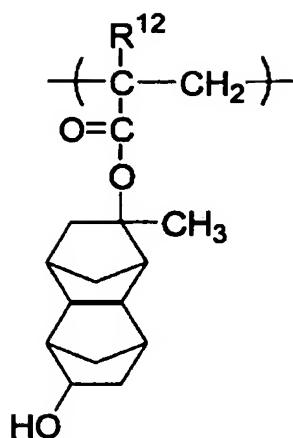


(15-9)

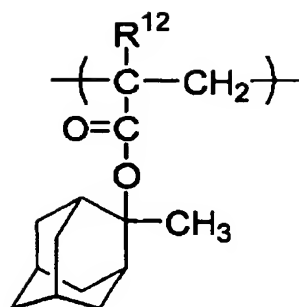
30

【0179】

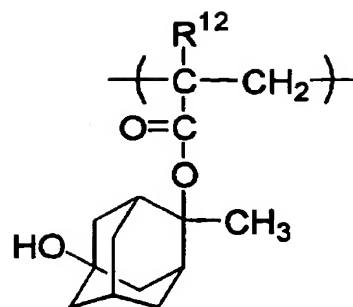
【化108】



(15-10)



(15-11)



(15-12)

10

【0180】

樹脂 (B 2) は、前記以外の繰返し単位 (以下、「他の繰返し単位 (b 2)」という。) を 1 種以上有することができる。

他の繰返し単位 (b 2) としては、例えば、

20

ノルボルネン (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン)、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5. 1⁷ · 1⁰] ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5. 1⁷ · 1⁰] ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5. 1⁷ · 1⁰] ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5. 1⁷ · 1⁰] ドデカ-3-エン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5. 1⁷ · 1⁰] ドデカ-3-エン等のノルボルネン骨格を有する単量体；

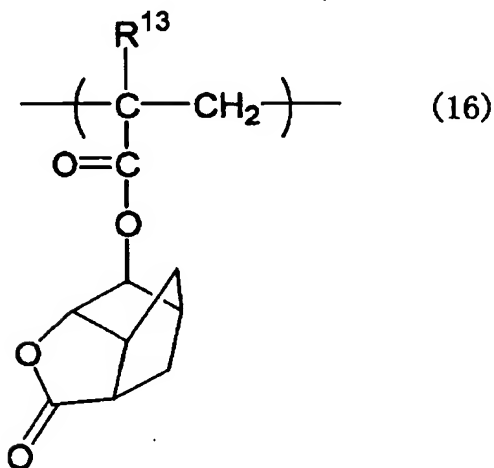
無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；

30

樹脂 (B 1) における他の繰返し単位 (b 1) として例示した (メタ) アクリル酸エステル類や、下記式 (16) で表される (メタ) アクリル酸エステル等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

【0181】

【化109】



(16)

40

50

〔式(16)において、 R^{1-3} は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0182】

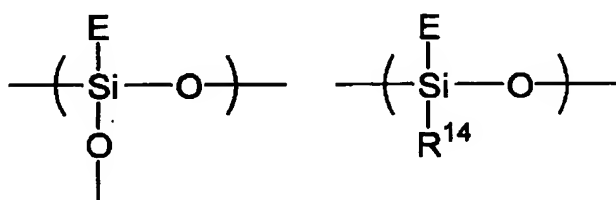
樹脂(B2)が前記一般式(14)で表される繰り返し単位を有する場合は、他の繰り返し単位(b2)として無水マレイン酸に由来する繰り返し単位を有することが好ましい。

【0183】

さらに、 F_2 エキシマレーザーを用いるポジ型感放射線性樹脂組成物(I)に特に好適に用いられる酸解離性基含有樹脂としては、下記一般式(17)で表される構造単位を1種以上および/または下記一般式(18)で表される構造単位を1種以上、好ましくは一般式(17)で表される構造単位を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性のポリシロキサン(以下、「樹脂(B3)」という。)が好ましい。なお、樹脂(B3)は、 KrF エキシマレーザー、 ArF エキシマレーザー、電子線等を用いるポジ型感放射線性樹脂組成物(I)にも好適に使用することができる。

【0184】

【化110】



(17)

(18)

〔一般式(17)および一般式(18)において、Eは相互に独立に酸解離性基を有する1価の有機基を示し、 R^{1-4} は置換されてもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示す。〕

【0185】

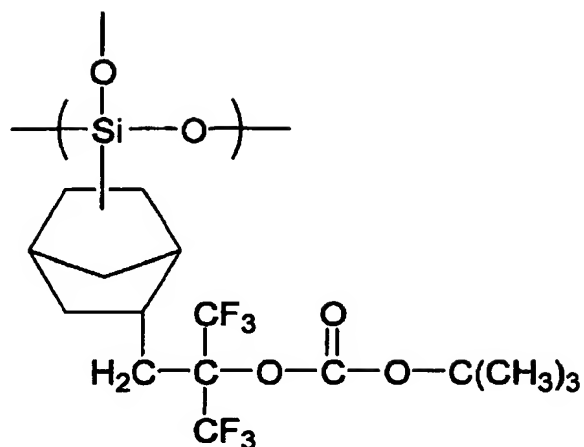
一般式(17)および一般式(18)におけるEとしては、シクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等の脂環式炭化水素基に酸解離性基を有する基や、ハロゲン化芳香族炭化水素基に酸解離性基を有する基等が好ましい。

【0186】

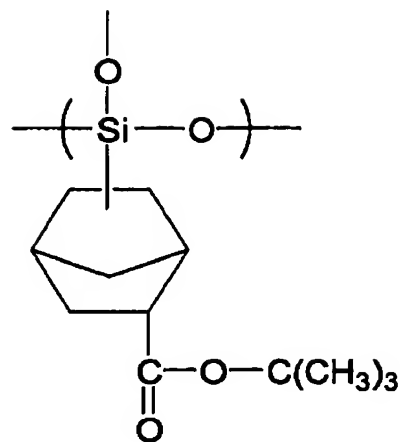
樹脂(B3)における特に好ましい一般式(17)で表される構造単位としては、下記式(17-1)~(17-4)で表される構造単位等を挙げることができる。

【0187】

【化111】

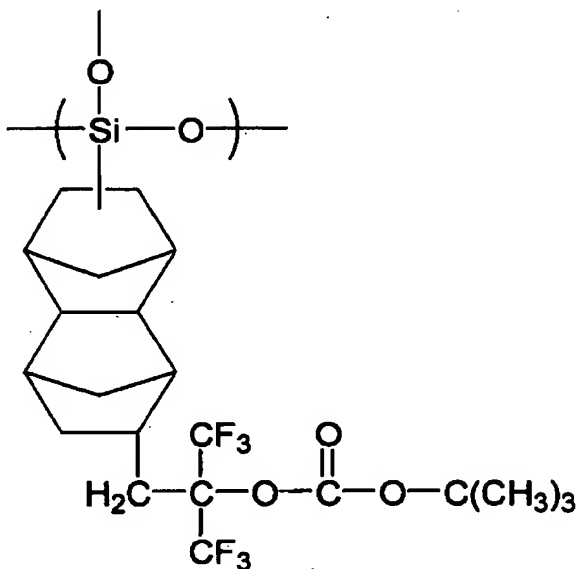


(17-1)

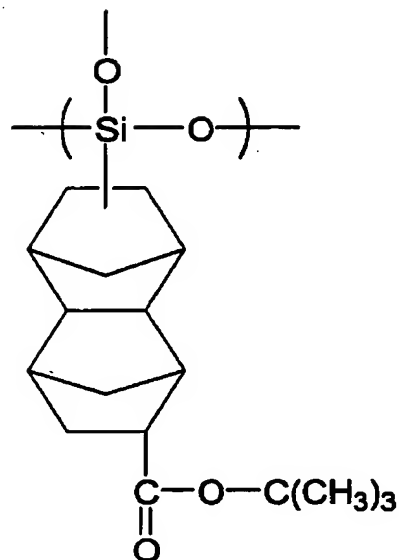


(17-2)

【0188】
【化112】



(17-3)

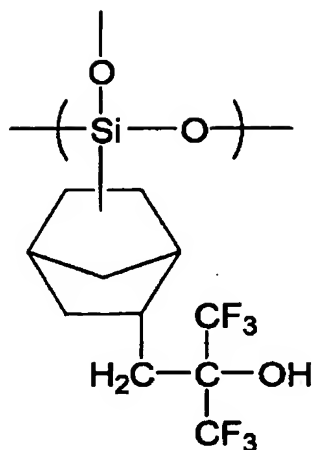


(17-4)

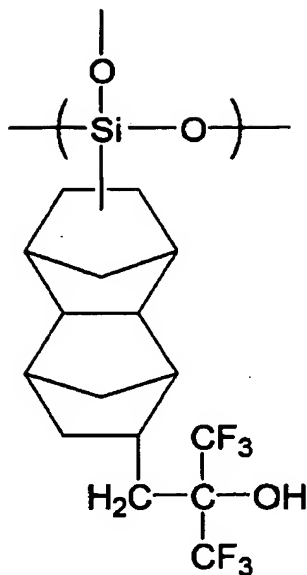
【0189】
樹脂 (B3) は、前記以外の構造単位 (以下、「他の構造単位 (b3)」という。) を1 40
種以上有することができる。

好ましい他の構造単位 (b3) としては、例えば、
メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エ
チルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類が加水分解・縮合した構造単位
；下記式 (18-1) ~ (18-4) で表される構造単位等を挙げることができる。

【0190】
【化113】

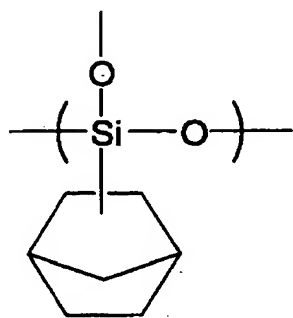


(18-1)

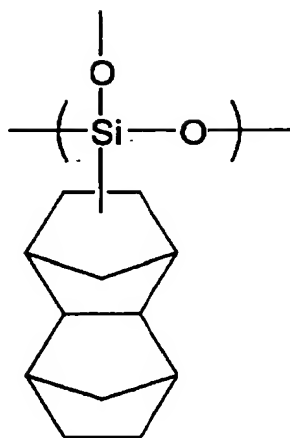


(18-2)

【0191】
【化114】



(18-3)



(18-4)

【0192】

樹脂(B3)は、酸解離性基を有する1価の有機基を含有するシラン化合物を(共)重縮合させるか、予め合成した有機ポリシロキサンに酸解離性基および/または酸解離性基を有する1価の有機基を導入することにより製造することができる。

酸解離性基を有する1価の有機基を含有するシラン化合物を(共)重縮合させる場合には、触媒として酸性触媒を用いることが好ましく、特に、シラン化合物を酸性触媒の存在下で重縮合させたのち、塩基性触媒を加えてさらに反応させることが好ましい。

【0193】

前記酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸、リン酸、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等の無機酸類；ギ酸、酢酸、n-プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、フタル酸、テレ

10

20

30

40

50

フタル酸、無水酢酸、無水マレイン酸、クエン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸類を挙げることができる。

これらの酸性触媒のうち、塩酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、無水酢酸、無水マレイン酸等が好ましい。

【0194】

また、前記塩基性触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン等の有機塩基類を挙げることができる。

【0195】

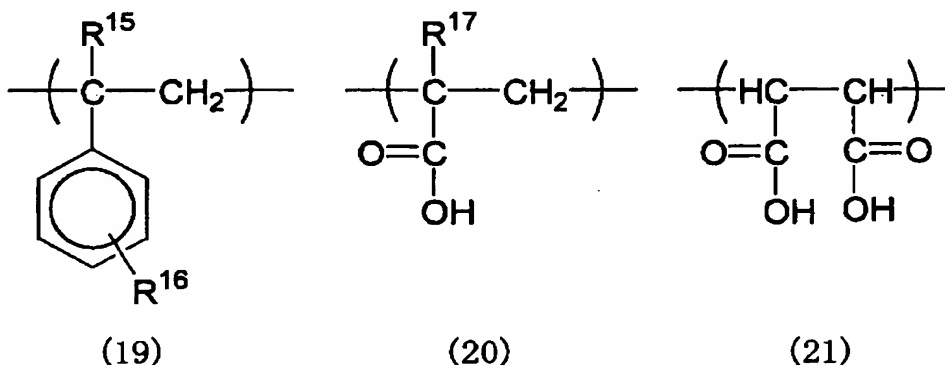
＜アルカリ可溶性樹脂＞

ポジ型感光放射線性樹脂組成物（ロ）におけるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、カルボキシル基等の酸素含有官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。

このようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、下記一般式（19）～（21）で表される繰り返し単位を1種以上有する付加重合系樹脂、下記式（22）で表される繰り返し単位を1種以上有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。

【0196】

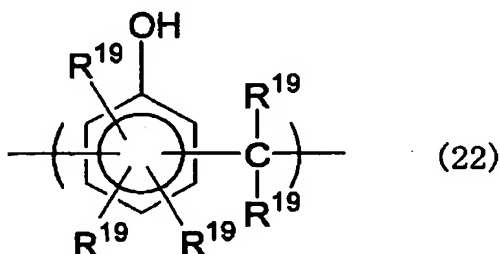
【化115】



〔一般式（19）および一般式（20）において、 R^{15} および R^{17} は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、 R^{16} は水酸基、カルボキシル基、 $-R^{18}COOH$ 、 $-OR^{18}COOH$ 、 $-OCOR^{18}COOH$ または $-COOR^{18}COOH$ （但し、各 R^{18} は相互に独立に $-(CH_2)_h-$ を示し、 h は1～4の整数である。）

【0197】

【化116】



〔一般式（22）において、各 R^{19} は相互に独立に水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。〕

【0198】

アルカリ可溶性樹脂が付加重合系樹脂の場合、前記一般式(19)～(21)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位(c1)」という。)を1種以上さらに有することもできる。

他の繰返し単位(c1)としては、例えば、前述した樹脂(B1)における他の繰返し単位(b1)と同様の単位等を挙げることができる。

【0199】

また、アルカリ可溶性樹脂が重縮合系樹脂の場合、前記一般式(22)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位(c2)」という。)を1種以上さらに有することもできる。 10

【0200】

アルカリ可溶性樹脂中の一般式(19)～(22)で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される他の繰返し単位(c1)や他の繰返し単位(c2)の種類により一概に規定できないが、好ましくは10～100モル%、さらに好ましくは20～100モル%である。

アルカリ可溶性樹脂は、一般式(19)、一般式(22)等で表されるような炭素-炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、一般式(19)、一般式(22)等で表される繰返し単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。この場合、水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液による現像性が低下するおそれがある。 20

【0201】

ポジ型感放射線性樹脂組成物(ロ)におけるアルカリ可溶性樹脂としては、特に、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、4-ヒドロキシスチレン/4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン共重合体、4-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。

アルカリ可溶性樹脂のMwは、ポジ型感放射線性樹脂組成物(ロ)の所望の特性に応じて変わるが、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。 30

前記アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0202】

〈アルカリ溶解性制御剤〉

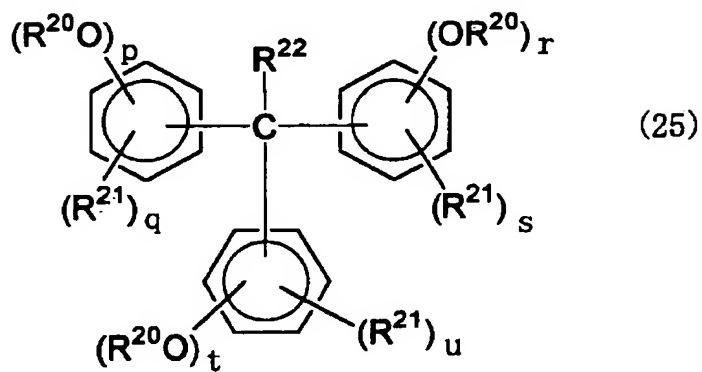
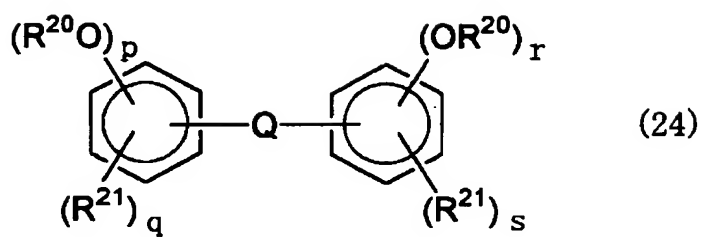
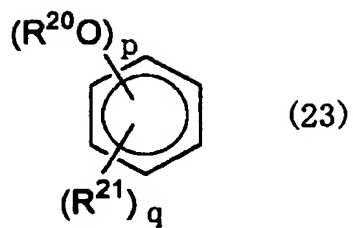
ポジ型感放射線性樹脂組成物(ロ)におけるアルカリ溶解性制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基の水素原子を酸解離性基やt-ブトキシカルボニルメチル基で置換した化合物等を挙げることができる。

前記酸解離性基としては、例えば、前記酸解離性基含有樹脂における酸解離性基について例示した置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等と同様の基を挙げることができる。 40

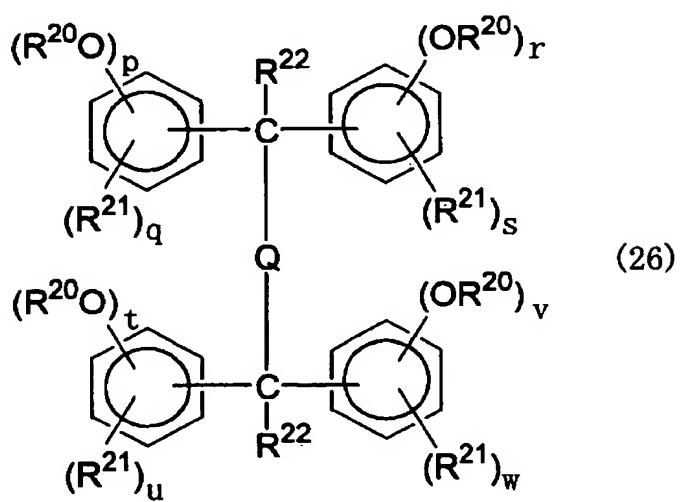
アルカリ溶解性制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物としては、例えば、下記一般式(23)～(27)で表される化合物、

【0203】

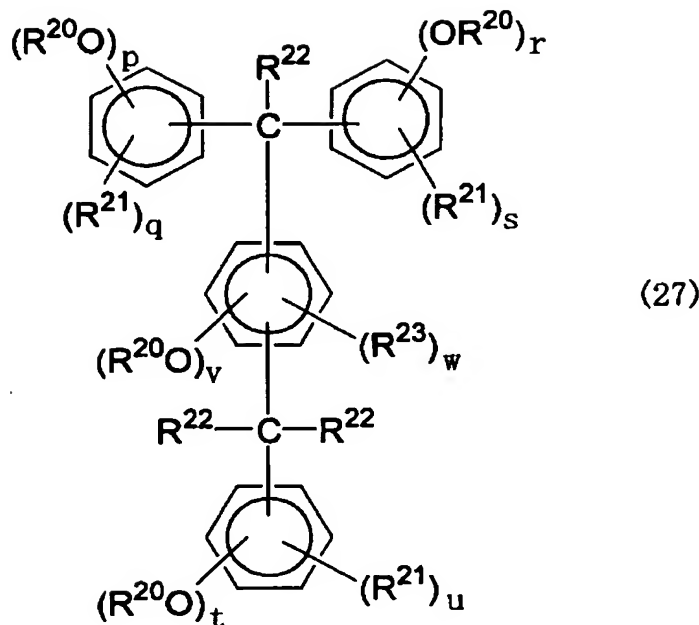
【化117】



【 0 2 0 4 】
【 化 1 1 8 】



【 0 2 0 5 】
【 化 1 1 9 】



10

20

【0206】

〔一般式(23)～(27)において、各 R^{20} は相互に独立に酸解離性基または t -ブトキシカルボニルメチル基を示し、各 R^{21} は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基または1-ナフチル基を示し、各 R^{22} は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基またはフェニル基を示し、 Q は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^{23})(R^{24})-$ (但し、 R^{23} および R^{24} は相互に独立に水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数2～11の直鎖状もしくは分岐状のアシル基、フェニル基もしくは1-ナフチル基を示す。)または置換されてもよいフェニレン基を示し、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 、 w はそれぞれ0以上の整数で、一般式(23)では $5 \geq p \geq 1$ 、一般式(24)では $10 \geq (p+r) \geq 1$ 、一般式(25)では $15 \geq (p+r+t) \geq 1$ 、一般式(26)では $20 \geq (p+r+t+v) \geq 1$ 、一般式(27)では $19 \geq (p+r+t+v) \geq 1$ を満たす。〕；

30

コール酸、デオキシコール酸、リトコール酸等のステロイド類(胆汁酸類)や、アダマンタンカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸等の脂環族環あるいは芳香族環を有するカルボン酸化合物中のカルボキシル基の水素原子を前記酸解離性基や t -ブトキシカルボニルメチル基で置換した化合物等を挙げることができる。

【0207】

40

また、高分子のアルカリ溶解性制御剤としては、例えば、前述した酸解離性基含有樹脂を使用することができる。

ポジ型感放射線性樹脂組成物(ロ)におけるアルカリ溶解抑制剤としては、特に、コール酸、デオキシコール酸、リトコール酸等のステロイド類(胆汁酸類)や、アダマンタンカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸等の脂環族環あるいは芳香族環を有するカルボン酸化合物中のカルボキシル基の水素原子を前記酸解離性基や t -ブトキシカルボニルメチル基で置換した化合物等が好ましい。

前記アルカリ溶解性制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0208】

ネガ型感放射線性樹脂組成物

50

本発明のネガ型感放射線樹脂組成物は、

(ハ) (A) 酸発生剤 (I)、(C) アルカリ可溶性樹脂および (E) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物 (以下、「架橋剤 (E)」という。) を含有する組成物 (以下、「ネガ型感放射線樹脂組成物 (ハ)」という。) からなる。

ネガ型感放射線樹脂組成物 (ハ) における酸発生剤 (I) としては、熱的および化学的に安定なものが好ましい。

以下、ネガ型感放射線樹脂組成物 (ハ) について説明する。

【0209】

〈アルカリ可溶性樹脂〉

ネガ型感放射線樹脂組成物 (ハ) におけるアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、前述したポジ型感放射線樹脂組成物 (ロ) におけるアルカリ可溶性樹脂と同様の樹脂を挙げることができる。

ネガ型感放射線樹脂組成物 (ハ) におけるアルカリ可溶性樹脂としては、特に、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、4-ヒドロキシスチレン/4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン共重合体、4-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。

アルカリ可溶性樹脂の Mw は、ネガ型感放射線樹脂組成物 (ハ) の所望の特性に応じて変わるが、好ましくは 1,000~150,000、さらに好ましくは 3,000~100,000 である。

前記アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0210】

〈架橋剤 (E) 〉

ネガ型感放射線樹脂組成物 (ハ) における架橋剤 (E) としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する官能基 (以下、「架橋性官能基」という。) を1種以上有する化合物を挙げることができる。

【0211】

前記架橋性官能基としては、例えば、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基、(ジメチルアミノ)メチル基、(ジエチルアミノ)メチル基、(ジメチロールアミノ)メチル基、(ジエチロールアミノ)メチル基、モルホリノメチル基等を挙げることができる。

【0212】

架橋剤 (E) としては、例えば、ビスフェノール A 系エポキシ化合物、ビスフェノール F 系エポキシ化合物、ビスフェノール S 系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

【0213】

これらの架橋剤 (E) のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物 (例えばヘキサメトキシメチルメラミン等)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物

物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL 300、同301、同303、同305（以上、三井サイアナミッド（株）製）等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL 1174（三井サイアナミッド（株）製）等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX 290（三和ケミカル（株）製）等の商品名で、それぞれ市販されている。

【0214】

また、架橋剤（E）として、前記アルカリ可溶性樹脂中の酸素含有官能基の水素原子を前記架橋性官能基で置換して、架橋剤としての性質を付与した樹脂も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂中の全酸素含有官能基に対して、通常、5～60モル％、好ましくは10～50モル％、さらに好ましくは15～40モル％である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル％未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方60モル％を超えると、露光部の現像性が低下する傾向がある。

【0215】

ネガ型感放射線性樹脂組成物（ハ）における架橋剤（E）としては、特に、メトキシメチル基含有化合物、より具体的にはジメトキシメチルウレア、テトラメトキシメチルグリコールウリル等が好ましい。

前記架橋剤（E）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

〈他の酸発生剤〉

ポジ型感放射線性樹脂組成物（イ）、ポジ型感放射線性樹脂組成物（ロ）およびネガ型感放射線性樹脂組成物（ハ）は、場合により、酸発生剤（I）以外の酸発生剤（以下、「他の酸発生剤」という。）を含有することもできる。

【0216】

他の酸発生剤としては、例えば、スルホンイミド化合物、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。

【0217】

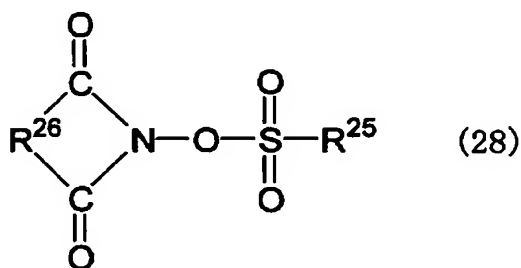
以下に、これらの他の酸発生剤の例を示す。

スルホンイミド化合物；

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記一般式（28）で表される化合物を挙げることができる。

【0218】

【化120】



〔一般式（28）において、 R^{25} は1価の有機基を示し、 R^{26} は2価の有機基を示す。〕

スルホンイミド化合物の具体例としては、

N-（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ピシクロ〔2. 2. 1

】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

N-(10-カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0219】

N-(n-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

N-(p-トルエンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0220】

N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0221】

N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) 50

）ジフェニルマレイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、

N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、

N-〔（5-メチル-5-メトキシカルボニルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）スルホニルオキシ〕スクシンイミド、N-〔（5-メチル-5-メトキシカルボニルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）スルホニルオキシ〕ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド

等を挙げることができる。

【0222】

オニウム塩化合物：

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩（チオフェニウム塩を含む。）、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

【0223】

オニウム塩化合物の具体例としては、

ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムピレンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムn-オクタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0224】

n-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム p-トルエン
スルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(4-
クロロフェニル)ヨードニウム 10-カンファースルホネート、ジ(4-クロロフェニル)
ヨードニウム n-オクタンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム 2-
トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム 4-
トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム パ-
フルオロベンゼンスルホネート、

【0227】

ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、
ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(4-トリ
フルオロメチルフェニル)ヨードニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(4-トリ
フルオロメチルフェニル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート、ジ(4-トリフル
オロメチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチル
フェニル)ヨードニウム 10-カンファースルホネート、ジ(4-トリフルオロメチル
フェニル)ヨードニウム n-オクタンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)
)ヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメ
チルフェニル)ヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(4-トリ
フルオロメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、ジ(1-
ナフチル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(1-ナフチル)ヨードニ
ウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(1-ナフチル)ヨードニウムノナフルオロ-
n-ブタンスルホネート、ジ(1-ナフチル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタン
スルホネート、ジ(1-ナフチル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(1-ナフチル
)ヨードニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(1-ナフチル)ヨードニウム p-
トルエンスルホネート、ジ(1-ナフチル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(1-
ナフチル)ヨードニウム 10-カンファースルホネート、ジ(1-ナフチル)ヨードニ
ウム n-オクタンスルホネート、ジ(1-ナフチル)ヨードニウム 2-トリフルオロメ
チルベンゼンスルホネート、ジ(1-ナフチル)ヨードニウム 4-トリフルオロメチル
ベンゼンスルホネート、ジ(1-ナフチル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネ
ート、

【0228】

ビフェニレンヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム
ピレンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、ビ
フェニレンヨードニウム p-トルエンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムベンゼン
スルホネート、ビフェニレンヨードニウム 10-カンファースルホネート、ビフェニレン
ヨードニウム n-オクタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム 2-トリフルオロメ
チルベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼン
スルホネート、ビフェニレンヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、
2-クロロビフェニレンヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-クロロビフ
ェニレンヨードニウムピレンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム n-ド
デシルベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム p-トルエンスルホ
ネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムベンゼンスルホネート、2-クロロビフェ
ニレンヨードニウム 10-カンファースルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウ
ム n-オクタンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム 2-トリフルオロメ
チルベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム 4-トリフルオロメチ
ルベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムパーフルオロベンゼン
スルホネート、

【0229】

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム
ピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、ト
リフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼン

メトキシフェニル)・p-トリルスルホニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トリルスルホニウム p-トルエンスルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トリルスルホニウムベンゼンスルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トリルスルホニウム 10-カンファースルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トリルスルホニウム n-オクタンスルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トリルスルホニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トリルスルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トリルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

フェニル・ビフェニレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムピレンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム p-トルエンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム 10-カンファースルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム n-オクタンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0233】

(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム n-オクタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(トリフルオロメタンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(ピレンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(n-ドデシルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(p-トルエンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(ベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(10-カンファースルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(n-オクタンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(パーフルオロベンゼンスルホネート)、

【0234】

1-フェニルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、

1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-メトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェ

ニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-（4-エトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-（4-メトキシメトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-（4-エトキシメトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-〔4-（1-メトキシエトキシ）ナフタレン-1-イル〕テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-〔4-（2-メトキシエトキシ）ナフタレン-1-イル〕テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-〔4-（2-メトキシエトキシ）ナフタレン-1-イル〕テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-〔4-（2-メトキシエトキシ）ナフタレン-1-イル〕テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

【 0 2 3 5 】

1- (4-メトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (4-エトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (4-n-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (4-i-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (4-t-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (4-ベンジルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、

1- (2-ナフタレン-1-イル-2-オキシエチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- [4- (2-テトラヒドロフラニルオキシ) ナフタレン-1-イル] テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- [4- (2-テトラヒドロピラニルオキシ) ナフタレン-1-イル] テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート

等を挙げることができる。

【0 2 3 6】

スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、４－トリスフェナシルスルホン等を挙げる
ことができる。

スルホン酸エステル化合物：

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリアルスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げるこ 40
とができる。

スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 α -メチロールベンゾイントシレート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 α -メチロールベンゾインn-オクタンスルホネート、 α -メチロールベンゾインドデシルスルホネート等を挙げることができる。

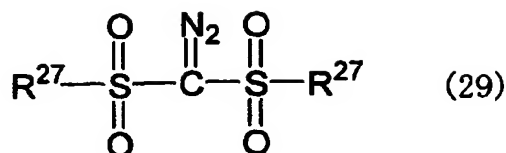
【0 2 3 7】

ジスルホニルジアゾメタン化合物：

ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式（２９）で表される化合物を挙げることができる。

【0238】

【化121】



【一般式(29)において、各 R^{27} は相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。】

10

【0239】

ジスルホニルジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニルp-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、(シクロヘキシルスルホニル)(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、(シクロヘキシルスルホニル)(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,3-ジメチル-1,5-

20

ジオキサスピロ[5.5]ドデカン-8-スルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

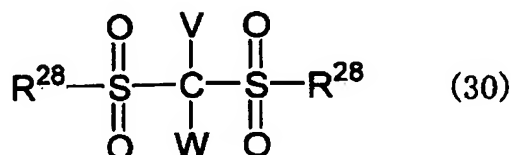
【0240】

ジスルホニルメタン化合物：

ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式(30)で表される化合物を挙げることができる。

【0241】

【化122】



30

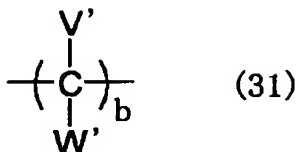
【0242】

【一般式(30)において、各 R^{28} は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、VおよびWは相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、かつVおよびWの少なくとも一方がアリール基であるか、あるいはVとWが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環または多環を形成しているか、あるいはVとWが相互に連結して下記式(31)

40

【0243】

【化123】



【0244】

(但し、V' およびW' は相互に同一でも異なってもよく、かつ複数存在する
V' およびW' は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合したV' とW' が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、bは2～10の整数である。) 10
で表される基を形成している。]

【0245】

オキシムスルホネート化合物：

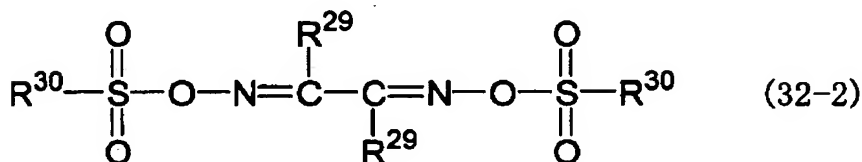
オキシムスルホネート化合物としては、例えば、下記一般式(32-1)または一般式(32-2)で表される化合物を挙げることができる。

【0246】

【化124】



20



30

[一般式(32-1)および一般式(32-2)において、R²⁹ およびR³⁰ は相互に独立に1個の有機基を示し、一般式(32-2)における2個のR²⁹ およびR³⁰ は相互に同一でも異なってもよい。]

【0247】

一般式(32-1)および一般式(32-2)において、R²⁹ の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、トシル基等を挙げることができる。

また、一般式(32-1)および一般式(32-2)において、R³⁰ の具体例としては、フェニル基、トシル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0248】

40

ヒドラジンスルホネート化合物：

ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、ビス(ベンゼン)スルホニルヒドラジン、ビス(p-トルエン)スルホニルヒドラジン、ビス(トリフルオロメタン)スルホニルヒドラジン、ビス(ノナフルオロ-n-ブタン)スルホニルヒドラジン、ビス(n-プロパン)スルホニルヒドラジン、ベンゼンスルホニルヒドラジン、p-トルエンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニルヒドラジン、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルヒドラジン、n-プロパンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニルp-トルエンスルホニルヒドラジン等を挙げることができる。

【0249】

これらの他の酸発生剤のうち、ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタ 50

ンスルホネート、ジ（*t*-ブチルフェニル）10-カンファースルホネート、トリフェニル
スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カン
ファースルホネート、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-7-オキサビシク
ロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（10-カンフ
ァースルホニルオキシ）スクシンイミド等が好ましい。

【0250】

前記他の酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

感放射線性樹脂組成物（イ）～（ハ）において、他の酸発生剤の使用割合は、酸発生剤（
I）と他の酸発生剤との合計100重量部当り、好ましくは90重量部以下、さらに好ま
しくは80重量部以下である。

10

【0251】

ポジ型感放射線性樹脂組成物（イ）、ポジ型感放射線性樹脂組成物（ロ）およびネガ型感
放射線性樹脂組成物（ハ）を構成する各成分の配合割合は、レジストの所望の特性に応じ
て変わるが、好ましい配合割合は、以下のとおりである。

まず、ポジ型感放射線性樹脂組成物（イ）およびポジ型感放射線性樹脂組成物（ロ）にお
いて、酸発生剤（I）の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100
重量部当たり、好ましくは0.01～70重量部、さらに好ましくは0.1～50重量部
、特に好ましくは0.5～20重量部である。この場合、酸発生剤（I）の配合量が0.
01重量部未満では、感度や解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、
レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

20

また、ポジ型感放射線性樹脂組成物（ロ）において、アルカリ溶解性制御剤の配合量は、
アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは5～150重量部、さらに好ましく
は5～100重量部、特に好ましくは5～50重量部である。この場合、アルカリ溶解性
制御剤の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの膨潤等を来しやすくなる
傾向があり、一方150重量部を超えると、膜面荒れや膜強度の低下を来しやすくなる傾
向がある。

【0252】

次に、ネガ型感放射線性樹脂組成物（ハ）において、酸発生剤（I）の配合量は、アルカ
リ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは0.01～70重量部、さらに好ましくは
0.1～50重量部、特に好ましくは0.5～20重量部である。この場合、酸発生剤（
I）の配合量が0.01重量部未満では、感度や解像度が低下する傾向があり、一方70
重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある
。

30

また、架橋剤（E）の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは5
～95重量部、さらに好ましくは15～85重量部、特に好ましくは20～75重量部で
ある。この場合、架橋剤（E）の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの
蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95重量部を超えると、露光部の現像性
が低下する傾向がある。

【0253】

＜その他の成分＞

40

－酸拡散制御剤－

ポジ型感放射線性樹脂組成物（イ）、ポジ型感放射線性樹脂組成物（ロ）およびネガ型感
放射線性樹脂組成物（ハ）には、露光により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中にお
ける拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸
拡散制御剤を配合することが好ましい。

このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジ
ストとして解像度が向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間（
PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性
に極めて優れたものとなる。

【0254】

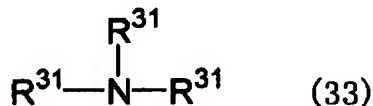
50

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(33)で表される化合物(以下、「含窒素化合物(α)」という。)

【0255】

【化125】



10

〔一般式(33)において、各 R^{31} は相互に独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらの基は例えばヒドロキシ基等の官能基で置換されていてもよい。〕、

【0256】

同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(β)」という。)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(γ)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0257】

20

含窒素化合物(α)としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

30

【0258】

含窒素化合物(β)としては、例えば、エチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

40

含窒素化合物(γ)としては、例えば、ポリエチレンジイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0259】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、*N*-メチルピロリドン等を挙げることができる。

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1

50

、3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0260】

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、フェナントロリン等を挙げることができる。

【0261】

また、前記含窒素有機化合物として、酸解離性基を有する含窒素化合物を用いることもできる。

前記酸解離性基を有する含窒素化合物としては、例えば、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ピペリジン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)イミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ベンズイミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)2-フェニルベンズイミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジオクチルアミン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジエタノールアミン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジシクロヘキシルアミン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジフェニルアミン等を挙げることができる。

【0262】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(α)、含窒素化合物(β)、含窒素複素環化合物、酸解離性基を有する含窒素化合物等が好ましい。

前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当り、通常、15重量部以下、好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0263】

—アルカリ可溶性樹脂—

ポジ型感放射線性樹脂組成物(イ)には、場合により、アルカリ可溶性樹脂(以下、「アルカリ可溶性樹脂(c)」という。)を配合することができる。

アルカリ可溶性樹脂(c)としては、例えば、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、部分水素添加ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、ポリ(3-ヒドロキシスチレン)、部分水素添加ポリ(3-ヒドロキシスチレン)、4-ヒドロキシスチレン/3-ヒドロキシスチレン共重合体、4-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、ノボラック樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸等を挙げることができる。

アルカリ可溶性樹脂(c)のM_wは、通常、1,000~1,000,000、好ましくは2,000~100,000である。

前記アルカリ可溶性樹脂(c)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

アルカリ可溶性樹脂(c)の配合量は、酸解離性基含有樹脂100重量部当り、好ましくは30重量部以下である。

【0264】

—界面活性剤—

ポジ型感放射線性樹脂組成物(イ)、ポジ型感放射線性樹脂組成物(ロ)およびネガ型感放射線性樹脂組成物(ハ)には、組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての

現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。

このような界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n -オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン n -ノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等を挙げることができる、また市販品としては、例えば、エフトップ EF 301、同 EF 303、同 EF 352 (トーケムプロダクツ社製)、メガファックス F 171、同 F 173 (以上、大日本インキ化学工業 (株) 製)、フロラード FC 430、同 FC 431 (以上、住友スリーエム (株) 製)、アサヒガード AG 710、サーフロン S-382、同 SC 101、同 SC 102、同 SC 103、同 SC 104、同 SC 105、同 SC 106 (以上、旭硝子 (株) 製)、KP 341 (信越化学工業 (株) 製)、ポリフロー No. 75、同 No. 95 (以上、共栄社化学 (株) 製) 等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂 100 重量部当り、好ましくは 2 重量部以下である。

【0265】

—増感剤—

ポジ型感放射線性樹脂組成物 (イ)、ポジ型感放射線性樹脂組成物 (ロ) およびネガ型感放射線性樹脂組成物 (ハ) には、増感剤を配合することができる。

好ましい増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂 100 重量部当り、好ましくは 50 重量部以下である。

【0266】

—前記以外の添加剤—

また、染料および／または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。

さらに、他の添加剤として、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。

【0267】

溶剤

ポジ型感放射線性樹脂組成物 (イ)、ポジ型感放射線性樹脂組成物 (ロ) およびネガ型感放射線性樹脂組成物 (ハ) は、その使用に際して、全固形分の濃度が、通常、0.1~50 重量%、好ましくは 1~40 重量% になるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径 0.2 μ m 程度のフィルターでろ過することにより、組成物溶液として調製される。

【0268】

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ- n -プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ- n -ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ- n -ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ- n -プロピルエーテル、プロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチル

エーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

【0269】

乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-プロピル、乳酸*i*-プロピル等の乳酸エステル類；
 ぎ酸*n*-アミル、ぎ酸*i*-アミル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、
 酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*n*-アミル、酢酸*i*-アミル、プロピオン酸*i*-
 プロピル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-ブチル等の脂肪族カルボン酸エス
 テル類；

ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキ
 シ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプ
 ロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル
 、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-
 メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチ
 ル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸
 メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3
 -ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

N-メチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*
 , *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド類；

γ-ブチロラクソン等のラクトン類

等を挙げることができる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0270】

レジストパターン形成

ポジ型感放射線性樹脂組成物（イ）、ポジ型感放射線性樹脂組成物（ロ）およびネガ型感
 放射線性樹脂組成物（ハ）からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして
 調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって
 、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布し、
 場合により予め70℃～160℃程度の温度で加熱処理（以下、「PB」という。）を行
 って、レジスト被膜を形成したのち、所定のマスクパターンを介して露光する。その際に
 使用される放射線としては、例えば、紫外線、KrFエキシマレーザー（波長248nm）
 、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F₂エキシマレーザー（波長157nm）
 、EUV（極紫外線、波長13nm等）等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シン
 クロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使用することができるが、これらのうち遠紫
 外線、電子線が好ましい。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組
 成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0271】

本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に、70～
 160℃の温度で30秒以上加熱処理（以下、「PEB」という。）を行なうことが好ま
 しい。この場合、PEBの温度が70℃未満では、基板の種類による感度のばらつきが広
 がるおそれがある。

その後、アルカリ現像液により、通常、10～50℃で10～200秒、好ましくは15
 ～30℃で15～100秒、特に好ましくは20～25℃で15～90秒の条件で現像す
 ることにより、所定のレジストパターンを形成する。

前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノ-
 ジ-あるいはトリ-アルキルアミン類、モノ-、ジ-あるいはトリ-アルカノールアミン
 類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1, 8-
 ジアザビスクロ- [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビスクロ- [4. 3

、0] - 5 - ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1 ~ 10 重量%、好ましくは1 ~ 5 重量%、特に好ましくは1 ~ 3 重量%の濃度となるよう溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。

なお、レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることができ、また下層用あるいは上層用の反射防止膜を設けることもできる。

【0272】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

ここで、%および部は特記しない限り重量基準である。

【酸発生剤 (I) の合成】

合成例 1

ジシクロペンタジエン 108.5 g および 1-ブロモ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-3-ブテン 322.4 g をオートクレープに入れ、重合禁止剤として 4-メトキシフェノール 0.3 g をトルエン 5 ミリリットルに溶解した溶液を加えて、170℃で5時間攪拌したのち、85℃および 25 mmHg にて減圧蒸留して精製することにより、無色液状の 1-ブロモ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2- (ノルボル-5-エン-2-イル) エタン (以下、「化合物 (1-a)」とする。) 326 g を得た。

【0273】

次いで、化合物 (1-a) 62 g を酢酸エチル 1 リットルに溶解した溶液を、2 リットルナスフラスコに入れ、5% のロジウムを含有するアルミナ 12 g を加えて、水素雰囲気下で3時間激しく攪拌した。その後、反応液をセライトを敷いたガラスフィルターで吸引ろ過し、ろ液を減圧濃縮したのち、濃縮液を減圧蒸留して精製することにより、無色液状の 1-ブロモ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2- (ノルボルナン-2-イル) エタン (以下、「化合物 (1-b)」とする。) 56 g を得た。

【0274】

次いで、亜二チオン酸ナトリウム 70 g および炭酸水素ナトリウム 52 g を水 300 ミリリットルに溶解した溶液を、十分に窒素置換した 2 リットルの 3 口フラスコに入れ、化合物 (1-b) 55 g をアセトニトリルに溶解した溶液 300 ミリリットルを、室温で1時間かけて滴下し、75℃で2時間反応させた。その後、反応液を減圧蒸留してアセトニトリルを除去したのち、タングステン酸ナトリウム二水和物 350 mg、リン酸水素二ナトリウム 5.0 g を加えて、反応液の pH を保ちつつ注意深く、30% 過酸化水素水 5.6 ミリリットルを室温で滴下した。その後減圧蒸留して水を除去し、残渣をメタノールで抽出したのち、減圧蒸留してメタノールを除去することにより、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2- (ノルボルナン-2-イル) エタンスルホン酸ナトリウム (以下、「化合物 (1-c)」とする。) 35 g を得た。

【0275】

次いで、1-n-ブトキシナフタレン 80 g および五酸化リン-メタンスルホン酸混合物 212 g を 5 リットルナスフラスコに入れ、室温で15分間攪拌したのち、テトラメチレンスルホキシド 47 g を 0℃で滴下して、20分間攪拌したのち、徐々に室温まで昇温させて、さらに1時間攪拌した。その後、再度 0℃まで冷却して、水 2 リットルを加え、25% アンモニア水で pH を 7.0 に調節して、室温で1時間攪拌した。その後、化合物 (1-c) 116 g を水 150 ミリリットルに溶解した溶液を加え、室温で1時間攪拌したのち、塩化メチレンで抽出し、抽出液を水で洗浄した。その後、塩化メチレンを減圧留去して、シリカゲルカラム (塩化メチレン: メタノール = 20 : 1) により精製したのち、さらに塩化メチレン/n-ヘキサン系により再沈処理を行って、1, 4-ブチレン- (1-n-ブトキシナフタ-4-イル) スルホニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-

(ノルボルナン-2-イル) エタンスルホネート 7.6 g を得た。
この化合物の $^1\text{H-NMR}$ 分析の測定結果を図 1 に示し、カチオン部分およびアニオン部分の質量分析の測定結果をそれぞれ図 2 および図 3 に示す。
この化合物を、酸発生剤 (A-1) とする。

【0276】

酸発生剤 (A-1) および下記する酸発生剤 (A-2) ~ (A-6) の質量分析は、次の条件で行った。

装置 : 日本電子株式会社製 JMS-A X 5 0 5 W 型質量分析計
エミッター電流 : 5 mA (使用ガス : Xe)
加速電圧 : 3.0 kV
10 N M U L T I : 1.3
イオン化法 : 高速原子衝撃法 (FAB)
検出イオン : カチオン (+)
測定質量範囲 : 20 ~ 1500 m/z
スキャン : 30 sec
分解能 : 1500
マトリックス : 3-ニトロベンジルアルコール

10

【0277】

合成例 2

トリフェニルスルホニウムクロライド 20 g を水 500 ミリリットルに溶解した溶液を、
2 リットルナスフラスコに入れ、化合物 (1-c) 20 g の水溶液 500 ミリリットルを
室温で滴下して、30 分間攪拌した。その後、反応液を酢酸エチルで抽出し、有機層を水
で 2 回洗浄したのち、減圧蒸留して濃縮することにより、無色高粘性オイル状のトリフェ
ニルスルホニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル) エ
タンスルホネート 16 g を得た。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ 分析の測定結果を図 4 に示
し、カチオン部分およびアニオン部分の質量分析の測定結果をそれぞれ図 5 および図 6 に
示す。

この化合物を、酸発生剤 (A-2) とする。

【0278】

合成例 3

ジフェニルヨードニウムクロライド 20 g を水 1 リットルに溶解した溶液を、2 リットル
ナスフラスコに入れ、化合物 (1-c) 20 g の水溶液 500 ミリリットルを室温で滴下
して、15 分間攪拌した。その後、析出した結晶をガラスフィルターにてろ過し、水で十
分洗浄したのち、減圧乾燥して、ジフェニルヨードニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオ
ロ-2-(ノルボルナン-2-イル) エタンスルホネート 12 g を得た。

この化合物の $^1\text{H-NMR}$ 分析の測定結果を図 7 に示し、カチオン部分およびアニオン部分の質量分析の測定結果をそれぞれ図 8 および図 9 に示す。

この化合物を、酸発生剤 (A-3) とする。

【0279】

合成例 4

亜二チオン酸ナトリウム 70 g および炭酸水素ナトリウム 52 g を水 300 ミリリットル
に溶解した溶液を、十分に窒素置換した 2 リットルの 3 口フラスコに入れ、化合物 (1-
b) 55 g をアセトニトリルに溶解した溶液 300 ミリリットルを、室温で 1 時間かけ
て滴下し、75℃で 2 時間反応させた。その後、反応液を減圧蒸留してアセトニトリルを
除去し、反応液を酢酸エチルで抽出して、有機層を飽和食塩水で洗浄したのち、無水硫酸
マグネシウム上で乾燥した。その後減圧蒸留して酢酸エチルを除去することにより、1,
1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル) エタンスルフィン酸ナト
リウム (以下、「化合物 (1-d)」とする。) 35 g を得た。

【0280】

次いで、化合物 (1-d) 80 g を水 250 ミリリットルに溶解した溶液を、2 リットル

40

50

ナスフラスコに入れ、室温で攪拌しつつ、過剰の塩素ガスを15分以上バブリングした。その後、フラスコの底部に溜まった油状物を塩化メチレンで抽出し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄したのち、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。その後減圧蒸留して塩化メチレンを除去することにより、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホニルクロライド(以下、「化合物(4-a)」とする。) 68 gを得た。

【0281】

次いで、化合物(4-a) 30 gをテトラヒドロフラン150 gに溶解した溶液に、N-ヒドロキシー-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド22 gを加えたのち、トリエチルアミン29 gを滴下した。その後、反応液を室温で10分間攪拌したのち、水を滴下して、反応生成物を白色結晶として析出させた。その後、析出物をろ過して、塩化メチレンに溶解したのち、溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液、シュウ酸水溶液および水で順次洗浄した。その後、溶液を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、減圧蒸留して塩化メチレンを除去することにより、N-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エチルスルホニル)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド35 gを得た。

この化合物の¹H-NMR分析の測定結果を図10に示す。

この化合物を、酸発生剤(A-4)とする。

【0282】

合成例5

ジシクロペンタジエン108.5 gおよび1-ブロモ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-3-ブテン322.4 gをオートクレープに入れ、重合禁止剤として4-メトキシフェノール0.3 gをトルエン5ミリリットルに溶解した溶液を加えて、170℃で5時間攪拌したのち、85℃および0.1 mmHgにて減圧蒸留して精製することにより、無色液状の1-ブロモ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン-3-エン-8-イル)エタン(以下、「化合物(5-a)」とする。) 226 gを得た。

【0283】

次いで、化合物(5-a) 93 gを酢酸エチル1.5リットルに溶解した溶液を、3リットルナスフラスコに入れ、5%のロジウムを含有するアルミナ18 gを加えて、水素雰囲気下で3時間激しく攪拌した。その後、反応液をセライトを敷いたガラスフィルターで吸引ろ過し、ろ液を減圧濃縮したのち、濃縮液を減圧蒸留して精製することにより、無色液状の1-ブロモ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタン(以下、「化合物(5-b)」とする。) 85 gを得た。

【0284】

次いで、亜二チオン酸ナトリウム10.2 gおよび炭酸水素ナトリウム7.4 gを水170ミリリットルに溶解した溶液を、十分に窒素置換した2リットルの3つ口フラスコに入れ、化合物(5-b) 10 gをアセトニトリル750ミリリットルに溶解した溶液を、室温で1時間かけて滴下して、100℃で7時間反応させた。その後、反応液を減圧蒸留してアセトニトリルを除去したのち、水溶液を吸引ろ過し、ろ液を減圧濃縮した。その後残渣をメタノールで抽出したのち、減圧蒸留してメタノールを除去することにより、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルフィン酸ナトリウム(以下、「化合物(5-c)」とする。) 10.2 gを得た。

【0285】

次いで、化合物(5-c) 9 gを水75ミリリットルに溶解した溶液を、500ミリリットルの3つ口フラスコに入れ、タングステン酸ナトリウム二水和物50 mg、リン酸水素二ナトリウム1.2 gを加えて、反応液のpHを保ちつつ注意深く、30%過酸化水素水3ミリリットルを室温で滴下した。その後、反応液を60℃で1時間反応させたのち、水

100ミリリットルを加えて室温まで放冷した。その後反応液に、トリフェニルスルホニウムクロライド10gを水250ミリリットルに溶解した溶液を室温で滴下して、1時間攪拌した。その後、反応液を酢酸エチルで抽出し、有機層を水で3回洗浄したのち、減圧蒸留して酢酸エチルを除去し、シリカゲルカラム（塩化メチレン：メタノール＝8：1）により精製して、トリフェニルスルホニウム1，1，2，2-テトラフルオロ-2-（テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン-8-イル）エタンスルホネート1gを得た。

この化合物の¹H-NMR分析の測定結果を図11に示し、カチオン部分およびアニオン部分の質量分析の測定結果をそれぞれ図12および図13に示す。

この化合物を、酸発生剤（A-5）とする。

10

【0286】

合成例6

炭酸水素ナトリウム25.2gを水500ミリリットルに溶解した溶液を、2リットルナスフラスコに入れて、室温で攪拌しつつ、2-（フルオロスルホニル）ジフルオロ酢酸メチル19.2gを滴下したのち、室温でさらに2時間攪拌した。その後、水を減圧留去し、得られた固形物を室温、真空下で終夜乾燥したのち、この固形物をメタノール200ミリリットルで抽出して精製し、その後室温で真空乾燥して、メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸ナトリウム（以下、「化合物（6-a）」とする。）0.34gを得た。

【0287】

20

次いで、化合物（6-a）0.34gを水15ミリリットルに溶解した溶液に、トリフェニルスルホニウムクロライド0.478gを水5ミリリットルに溶解した溶液を加えたのち、この混合液を酢酸エチル20ミリリットルで2回抽出した。その後、有機層を水20ミリリットルで洗浄して、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、さらに減圧蒸留して酢酸エチルを除去したのち、真空乾燥することにより、高粘性油状のトリフェニルスルホニウムメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート0.25gを得た。

この化合物のカチオン部分およびアニオン部分の質量分析の測定結果をそれぞれ図14および図15に示す。

この化合物を、酸発生剤（A-6）とする。

【0288】

30

〔酸解離性基含有樹脂の合成〕

合成例7

4-アセトキシスチレン101g、スチレン5g、4-tert-ブトキシスチレン42g、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）6gおよびtert-ドデシルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル160gに溶解したのち、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して、16時間重合した。重合後、反応液を大量のn-ヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。

次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加えたのち、さらにメタノール300g、トリエチルアミン80gおよび水15gを加え、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行なった。反応後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

40

得られた樹脂は、Mwが16,000、Mw/Mnが1.7であり、¹³C-NMR分析の結果、4-ヒドロキシスチレンとスチレンと4-tert-ブトキシスチレンとの共重合モル比が、72：5：23であった。

この樹脂を、樹脂（B-1）とする。

【0289】

樹脂（B-1）および下記する樹脂（B-2）～（B-13）のMwおよびMnの測定は、東ソー（株）製GPCカラム（G2000H_xL 2本、G3000H_xL 1本、G4000H_xL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶剤テトラヒドロフ

50

ラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

【0290】

合成例8

4-アセトキシスチレン100g、アクリル酸t-ブチル25g、スチレン18g、AIBN6gおよびt-ドデシルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル230gに溶解し、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して16時間重合した。重合後、反応液を大量のヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。

次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加えたのち、さらにメタノール300g、トリエチルアミン80gおよび水15gを加え、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行った。反応後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 M_w が11,500、 M_w/M_n が1.6であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸t-ブチルとスチレンとの共重合モル比が、61:19:20であった。

この樹脂を、樹脂（B-2）とする。

【0291】

合成例9

4-t-ブトキシスチレン176gを、テトラヒドロフラン500ミリリットル中、-78℃で、n-ブチルリチウムを触媒として、アニオン重合した。重合後、反応液をメタノール中に凝固させて、白色のポリ（4-t-ブトキシスチレン）150gを得た。

次いで、このポリ（4-t-ブトキシスチレン）150gをジオキサン600gに溶解して、希塩酸を加え、70℃で2時間加水分解反応を行ったのち、反応液を多量の水中に滴下して樹脂を凝固させた。その後、この樹脂をアセトンに溶解して、大量の水中に凝固する操作を繰返したのち、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 M_w が10,400、 M_w/M_n が1.10であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ（4-t-ブトキシスチレン）中のt-ブチル基の一部のみが加水分解した構造を有し、4-t-ブトキシスチレンと4-ヒドロキシスチレンとの共重合モル比が68:32の共重合体であることが確認された。

この樹脂を、樹脂（B-3）とする。

【0292】

合成例10

共重合モル比90:10の4-ヒドロキシスチレン/4-t-ブトキシスチレン共重合体25gを、酢酸n-ブチル100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行ったのち、エチルビニルエーテル3.3gを加え、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加して、室温で12時間反応させた。その後、反応液を1%アンモニア水溶液中に滴下して樹脂を凝固させて、ろ過したのち、50℃の真空乾燥器内で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 M_w が13,000、 M_w/M_n が1.01であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ（4-ヒドロキシスチレン）中のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%がエトキシエチル基で、10モル%がt-ブチル基で置換された構造を有するものであった。

この樹脂を、樹脂（B-4）とする。

【0293】

合成例11

ノルボルネン5g、無水マレイン酸11g、8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン11gおよびメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル23gを、テトラヒドロフラン50gに均一に溶解して、窒素を30分間吹き込んだのち、AIBN3gを加えて、65℃に加熱し、同温度に保って6時間重合した。

重合終了後、反応液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン 50 g を加えて希釈したのち、*n*-ヘキサン 1,000 ミリリットル中に投入し、析出した白色粉体をろ別し、乾燥して、樹脂を得た。

この樹脂は、 M_w が 6,100 であり、ノルボルネンと無水マレイン酸と 8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンとメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルとの共重合モル比が 15:35:20:30 の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂 (B-5) とする。

【0294】

合成例 12

メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル 46.31 g および下記式 (34) の化合物 53.69 g を、2-ブタノン 200 g に均一に溶解し、さらに重合開始剤としてアゾビスイソ吉草酸メチル 4.04 g を加えた単量体溶液を準備した。

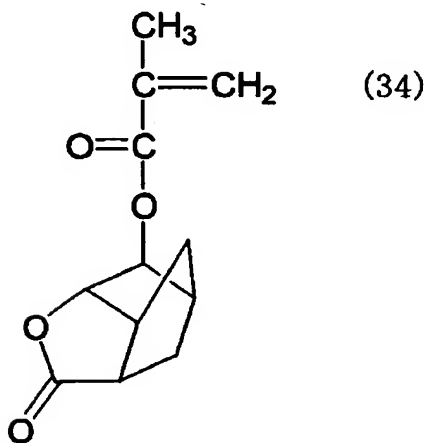
別に、2-ブタノン 100 g を投入した 1 リットルの 3 つ口フラスコに窒素を 30 分間吹き込んで、攪拌しつつ 80℃ に加熱したのち、前記単量体溶液を 10 ミリ/5 分の速度で滴下して、5 時間重合した。その後、反応液を 30℃ 以下に冷却して、メタノール 2,000 g 中へ投入し、析出した白色粉末をろ別したのち、メタノール 400 g と混合して洗浄する操作を 2 回行った。その後、白色粉末をろ別し、50℃ で 17 時間乾燥して、樹脂を得た。

この樹脂は、 m_w が 12,200 であり、メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルと式 (34) の化合物との共重合モル比が 40.6:59.4 の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂 (B-6) とする。

【0295】

【化 126】



【0296】

合成例 13

メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル 40.90 g、メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル 15.47 g および前記式 (34) の化合物 43.64 g を、2-ブタノン 200 g に均一に溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル 4.02 g を加えた単量体溶液を準備した。

別に、2-ブタノン 100 g を投入した 1 リットルの 3 つ口フラスコに窒素を 30 分間吹き込んで、攪拌しつつ 80℃ に加熱したのち、前記単量体溶液を 10 ミリ/5 分の速度で滴下して、5 時間重合した。その後、反応液を 30℃ 以下に冷却して、メタノール 2,000 g 中へ投入し、析出した白色粉末をろ別したのち、メタノール 400 g と混合して洗浄する操作を 2 回行った。その後、白色粉末をろ別し、50℃ で 17 時間乾燥して、樹脂を得た。

この樹脂は、 M_w が9,200であり、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルと式(34)の化合物との共重合モル比が36.2:15.2:48.6の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(B-7)とする。

【0297】

合成例14

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル50.55g、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル25.49gおよび前記式(34)の化合物23.97gを、2-ブタノン200gに均一に溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル3.97gを加えた単量体溶液を準備した。

10

別に、2-ブタノン100gを投入した1リットルの3つ口フラスコに窒素を30分間吹き込んで、攪拌しつつ80℃に加熱したのち、前記単量体溶液を10ミリ/5分の速度で滴下して、5時間重合した。その後、反応液を30℃以下に冷却して、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別したのち、メタノール400gと混合して洗浄する操作を2回行った。その後、白色粉末をろ別し、50℃で17時間乾燥して、樹脂を得た。

この樹脂は、 M_w が9,800であり、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルと式(34)の化合物との共重合モル比が45.2:25.6:29.2の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(B-8)とする。

20

【0298】

合成例15

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル46.17g、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル5.179gおよび前記式(34)の化合物48.65gを、2-ブタノン200gに均一に溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル4.03gを加えた単量体溶液を準備した。

別に、2-ブタノン100gを投入した1リットルの3つ口フラスコに窒素を30分間吹き込んで、攪拌しつつ80℃に加熱したのち、前記単量体溶液を10ミリ/5分の速度で滴下して、5時間重合した。その後、反応液を30℃以下に冷却して、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別したのち、メタノール400gと混合して洗浄する操作を2回行った。その後、白色粉末をろ別し、50℃で17時間乾燥して、樹脂を得た。

30

この樹脂は、 M_w が9,400であり、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルと式(34)の化合物との共重合モル比が39.2:5.4:55.4の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(B-9)とする。

【0299】

合成例16

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル47.76gおよび前記式(34)の化合物52.24gを、2-ブタノン200gに均一に溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル3.93gを加えた単量体溶液を準備した。

40

別に、2-ブタノン100gを投入した1リットルの3つ口フラスコに窒素を30分間吹き込んで、攪拌しつつ80℃に加熱したのち、前記単量体溶液を10ミリ/5分の速度で滴下して、5時間重合した。その後、反応液を30℃以下に冷却して、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別したのち、メタノール400gと混合して洗浄する操作を2回行った。その後、白色粉末をろ別し、50℃で17時間乾燥して、樹脂を得た。

この樹脂は、 M_w が11,600であり、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルと式(34)の化合物との共重合モル比が39.8:60.2の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(B-10)とする。

50

【0300】

合成例17

メタクリル酸1-エチルシクロヘキシル41.95gおよび前記式(34)の化合物58.05gを、2-ブタノン200gに均一に溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル4.37gを加えた単量体溶液を準備した。

別に、2-ブタノン100gを投入した1リットルの3つ口フラスコに窒素を30分間吹き込んで、攪拌しつつ80℃に加熱したのち、前記単量体溶液を10ミリ/5分速度で滴下して、5時間重合した。その後、反応液を30℃以下に冷却して、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別したのち、メタノール400gと混合して洗浄する操作を2回行った。その後、白色粉末をろ別し、50℃で17時間乾燥して、樹脂を得た。

この樹脂は、Mwが13,400であり、メタクリル酸1-エチルシクロヘキシルと式(34)の化合物との共重合モル比が42.1:57.9の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(B-11)とする。

【0301】

合成例18

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル52.00g、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル24.74gおよび前記式(34)の化合物23.26gを、2-ブタノン200gに均一に溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル3.85gを加えた単量体溶液を準備した。

別に、2-ブタノン100gを投入した1リットル三口フラスコに窒素を30分間吹き込んで、攪拌しつつ80℃に加熱したのち、前記単量体溶液を10ミリ/5分速度で滴下して、5時間重合した。その後、反応液を30℃以下に冷却して、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別したのち、メタノール400gと混合して洗浄する操作を2回行った。その後、白色粉末をろ別し、50℃で17時間乾燥して、樹脂を得た。

この樹脂は、Mwが8,700であり、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルと式(34)の化合物との共重合モル比が44.4:25.3:30.3の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(B-12)とする。

【0302】

合成例19

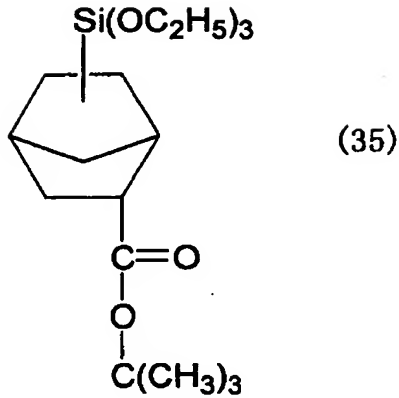
3つ口フラスコに、下記式(35)で表されるシラン化合物1.52g、下記式(36)で表されるシラン化合物1.57g、メチルトリエトキシシラン1.91g、4-メチル-2-ペンタノン15gおよび1.75%酢酸水溶液1.31gを加えて、攪拌しつつ、80℃で6時間反応させたのち、反応容器を氷冷して、反応を停止した。その後、反応液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗し、反応液が中性になるまで水洗を繰り返した。その後、有機層を減圧留去して、樹脂を得た。

この樹脂は、Mwが2,500であった。

この樹脂を、樹脂(B-13)とする。

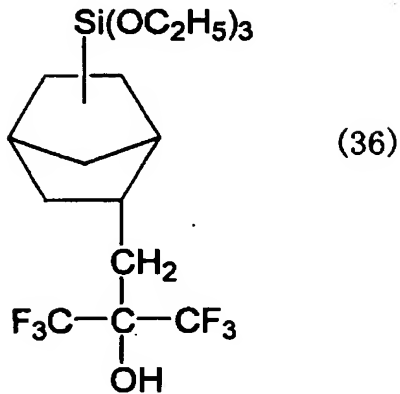
【0303】

【化127】



10

【0304】
【化128】



20

【0305】

合成例 20

30

ポリ(4-ヒドロキシスチレン) 12 g および トリエチルアミン 5 g を ジオキサン 50 g に溶解した溶液に、攪拌下で、ジ-tert-ブチルカーボネート 7 g を加え、室温で 6 時間攪拌したのち、しゅう酸を加えて、トリエチルアミンを中和した。その後、反応溶液を、大量の水中に滴下して、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂を純水で数回洗浄して、ろ過したのち、減圧下 50℃ で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 M_w が 9,200、 M_w/M_n が 1.8 であり、 ^{13}C -NMR 分析の結果、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の 30 モル%が、tert-ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。

この樹脂を、樹脂(B-14)とする。

【0306】

40

【実施例】

〔感放射線性樹脂組成物〕

実施例および比較例における各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

感度：

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光し、直ちに PEB を行って、アルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅 0.22 μm のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を 1対1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。但し、ArF エキシマレーザーを用いた実施例では、線幅 0.16 μm のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を 1対1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とした。

50

解像度：

最適露光量で露光したときに解像されるライン・アンド・スペースパターン（1 L 1 S）の最小寸法を解像度とした。

マスクパターン依存性：

最適露光量で露光したとき、設計寸法0.22 μmの1 L 1 0 Sパターン（0.22 μmライン／2.2 μmスペース）の線幅が設計寸法（0.22 μm）の70%を越えるとき「良好」とし、70%以下のとき「不良」とした。但し、ArF露光装置を使用した場合は、最適露光量における、設計寸法0.16 μmの1 L／1 0 Sパターン（0.16 μmライン／1.6 μmスペース）の線幅のマスク設計寸法（0.16 μm）の70%を越えるとき「良好」とし、70%以下のとき「不良」とした。

10

マスクパターン忠実性：

最適露光量で露光したとき、設計寸法0.22 μmの1 L 5 Sパターン（0.22 μmライン／1.1 μmスペース）の線幅と設計寸法（0.22 μm）との差（絶対値）を、マスクパターン忠実性とした。

【0307】

実施例1～19および比較例1

表1に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2 μmのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピコートしたのち、表2に示す条件でPBを行って、表2に示す膜厚のレジスト被膜を形成した。

20

次いで、露光光源にKrFエキシマレーザー（表2中、「KrF」と表示）を用いた実施例では、（株）ニコン製ステッパーNSR2205 EX12B（開口数0.55）を用い、露光光源にArFエキシマレーザー（表1中、「ArF」と表示）を用いた実施例では、ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（開口数0.55）を用い、露光光源にF₂エキシマレーザー（表1中、「F2」と表示）を用いた実施例では、Ultradec社製F₂エキシマレーザー露光装置XLS（開口数0.60）を用い、また露光光源に電子線を用いた実施例では、日立製作所（株）製直描用電子線描画装置HL700（加速電圧を30 KeVから50 KeVに改良した装置）を用いて、表2に示す条件で露光を行ったのち、表2に示す条件でPEBを行った。

次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間、パドル法により現像したのち、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各レジストの評価結果を、表3に示す。

30

【0308】

実施例20～23

表4に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2 μmのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピコートしたのち、表5に示す条件でPBを行って、表5に示す膜厚のレジスト被膜を形成した。

次いで、（株）ニコン製ステッパーNSR2205 EX12B（開口数0.55）を用い、KrFエキシマレーザーで露光を行ったのち、表5に示す条件でPEBを行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間、パドル法により現像したのち、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各レジストの評価結果を、表6に示す。

40

【0309】

表1および表4において、他の酸発生剤、アルカリ可溶性樹脂、酸拡散制御剤、架橋剤、他の添加剤並びに溶剤は、下記のとおりである。

他の酸発生剤

a-1：N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビスクロ [2.2.1]

]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

a-2：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

50

a-3:ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

【0310】

アルカリ可溶性樹脂

C-1:4-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体(共重合モル比=78/22、 $M_w=3,100$ 、 $M_w/M_n=1.13$ 、日本曹達(株)製 VPS3020)

酸拡散制御剤

D-1:トリ-n-オクチルアミン

D-2:トリエタノールアミン

D-3:2-フェニルベンズイミダゾール

D-4:2,6-ジメチルアミノピリジン

10

D-5:N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

架橋剤

E-1:N,N,N,N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル

他の添加剤

F-1:デオキシコール酸t-ブチル

F-2:デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル

溶剤

G-1:乳酸エチル

G-2:3-エトキシプロピオン酸エチル

G-3:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

20

G-4:2-ヘプタノン

G-5:シクロヘキサノン

G-6:γ-ブチロラクトン

【0311】

【表1】

表 1

	酸発生剤 (部)	樹 脂 (部)	酸拡散制御剤 (部)	架橋剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 1	A-1 (3)	B-1 (100)	D-3 (0.1)	—	—	G-1 (800)
実施例 2	A-2 (3)	B-1 (100)	D-2 (0.1)	—	—	G-1 (800)
実施例 3	A-3 (3)	B-1 (100)	D-4 (0.3)	—	—	G-1 (800)
実施例 4	A-4 (3)	B-1 (100)	D-3 (0.1)	—	—	G-1 (800)
実施例 5	A-3 (1) a-1 (6)	B-1 (100)	D-5 (0.2)	—	—	G-1 (400) G-3 (400)
実施例 6	A-3 (2)	B-2 (100)	D-2 (0.1)	—	—	G-1 (400) G-2 (400)
実施例 7	A-3 (2)	B-3 (100)	D-3 (0.1)	—	—	G-1 (400) G-3 (400)
実施例 8	A-2 (2)	B-4 (100)	D-1 (0.1)	—	—	G-1 (400) G-3 (400)
実施例 9	A-1 (2)	B-5 (90)	D-3 (0.1)	—	F-1 (10)	G-4 (700) G-5 (300)
実施例 10	A-1 (5)	B-6 (92)	D-3 (0.4)	—	F-2 (8)	G-3 (700) G-6 (50)
実施例 11	A-2 (2)	B-13(100)	D-3 (0.1)	—	—	G-3 (1200)
実施例 12	A-2 (3)	B-1 (100)	D-3 (0.1)	—	—	G-1 (800)
実施例 13	A-2 (3)	C-1 (97) B-4 (3)	D-1 (0.1)	E-1 (7)	—	G-1 (550) G-2 (250)
実施例 14	A-1 (4)	B-7 (90)	D-3 (0.4)	—	—	G-4 (250) G-6 (550)
実施例 15	A-2 (1) A-1 (4) A-5 (1)	B-11(10) B-7 (90) B-11(10)	D-3 (0.3)	—	—	G-4 (250) G-6 (550)
実施例 16	A-1 (5)	B-8 (60) B-10(40)	D-3 (0.4)	—	—	G-4 (800)
実施例 17	A-1 (5)	B-9 (100)	D-3 (0.4)	—	—	G-4 (800)
実施例 18	A-1 (4)	B-12(100)	D-3 (0.4)	—	—	G-4 (800)
実施例 19	A-2 (1) A-1 (4) A-5 (1)	B-12(100)	D-3 (0.3)	—	—	G-4 (800)
比較例 1	a-1 (3)	B-1 (100)	D-3 (0.1)	—	—	G-1 (400) G-3 (400)

10

20

30

【0312】

【表2】

表 2

	膜 厚 (Å)	P B		露光光源	PEB	
		温度 (°C)	時間 (秒)		温度 (°C)	時間 (秒)
実施例 1	5,000	120	90	K r F	130	90
実施例 2	5,000	120	90	K r F	130	90
実施例 3	5,000	120	90	K r F	130	90
実施例 4	5,000	120	90	K r F	130	90
実施例 5	5,000	120	90	K r F	130	90
実施例 6	5,000	140	90	K r F	140	90
実施例 7	5,000	130	90	K r F	130	90
実施例 8	5,000	100	90	K r F	100	90
実施例 9	3,000	140	90	A r F	140	90
実施例 10	3,300	130	90	A r F	130	90
実施例 11	1,000	130	90	F2	110	90
実施例 12	3,000	120	90	電子線	130	90
実施例 13	5,000	90	60	K r F	110	60
実施例 14	3,300	130	90	A r F	130	90
実施例 15	3,300	130	90	A r F	130	90
実施例 16	3,300	130	90	A r F	110	90
実施例 17	3,300	130	90	A r F	130	90
実施例 18	3,300	130	90	A r F	110	90
実施例 19	3,300	130	90	A r F	110	90
比較例 1	5,000	120	90	K r F	130	90

10

20

【 0 3 1 3 】

【 表 3 】

表 3

	解像度 (μm)	感 度	マスクパターン 依存性
実施例 1	0.21	360 J/m^2	良 好
実施例 2	0.21	320 "	良 好
実施例 3	0.20	300 "	良 好
実施例 4	0.20	350 "	良 好
実施例 5	0.20	320 "	良 好
実施例 6	0.21	390 "	良 好
実施例 7	0.21	360 "	良 好
実施例 8	0.20	380 "	良 好
実施例 9	0.17	800 "	良 好
実施例 10	0.15	300 "	良 好
実施例 11	0.17	200 "	良 好
実施例 12	0.16	4 μC	良 好
実施例 13	0.20	260 J/m^2	良 好
実施例 14	0.15	260 "	良 好
実施例 15	0.15	280 "	良 好
実施例 16	0.15	320 "	良 好
実施例 17	0.15	280 "	良 好
実施例 18	0.15	240 "	良 好
実施例 19	0.15	270 "	良 好
比較例 1	0.21	320 "	不 良

10

20

【0314】

【表4】

表 4

	酸発生剤 (部)	樹 脂 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例20	A-6 (2)	B-1 (100)	D-3 (0.2)	G-1 (400)
	a-1 (6)			G-3 (400)
実施例21	A-6 (2)	B-2 (100)	D-3 (0.2)	G-1 (400)
	a-1 (6)			G-3 (400)
実施例22	A-6 (2)	B-14(100)	D-3 (0.2)	G-1 (400)
	a-1 (6)			G-3 (400)
実施例23	A-6 (2)	B-4 (100)	D-2 (0.2)	G-1 (400)
	a-3 (6)			G-3 (400)

30

40

【0315】

【表5】

表 5

	膜 厚 (Å)	P B		露光光源	PEB	
		温度 (°C)	時間 (秒)		温度 (°C)	時間 (秒)
実施例20	5,000	120	90	K r F	130	90
実施例21	5,000	120	90	K r F	130	90
実施例22	5,000	90	90	K r F	100	90
実施例23	5,000	100	90	K r F	100	90

10

【0316】

【表6】

表 6

	解像度 (μm)	感 度	マスクパターン 忠実性
実施例20	0.18	310 J/m ²	10
実施例21	0.20	330 "	12
実施例22	0.20	290 "	8
実施例23	0.18	300 "	4

20

【0317】

【発明の効果】

本発明の酸発生剤 (I) は、燃焼性が比較的高く、また人体蓄積性にも問題がなく、しかも発生する酸の酸性度および沸点が十分高いものであり、また K r F エキシマレーザー、A r F エキシマレーザー、F² エキシマレーザーあるいは E U V に代表される遠紫外線や電子線等に対する透明性に優れ、これらの放射線に感応して本発明のスルホン酸 (I-a) を発生する感放射線性酸発生剤として、ないしは加熱により本発明のスルホン酸 (I-a) を発生する熱酸発生剤として有用であり、特に、化学増幅型レジストに有用な感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。本発明のスルホン酸 (I-a) は、レジストパターンを形成する際に設けられる下層用あるいは上層用の反射防止膜の構成成分として有用であり、本発明のスルホン酸塩 (1C) および本発明のスルホニルハライド化合物 (4A) は、酸発生剤 (I) を合成する反応中間体として有用であり、さらにスルホン酸 (I-a)、スルホン酸塩 (1C) およびスルホニルハライド化合物 (4A) は、各種のスルホン酸誘導体の合成原料等としても有用である。

30

酸発生剤 (I) を含有する本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性放射線、特に、K r F エキシマレーザー、A r F エキシマレーザー、F² エキシマレーザーあるいは E U V に代表される遠紫外線や電子線に有効に感応し、感度が高く、かつレジスト被膜中での酸の拡散長が適度に短く、解像度に優れており、またマスクパターンの疎密度への依存性が小さく、今後ますます微細化が進行するとみられる集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野で極めて好適に使用することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 酸発生剤 (A-1) の ¹H-NMR 分析の測定結果を示す図である。

【図2】 酸発生剤 (A-1) のカチオン部分の質量分析の測定結果を示す図である。

【図3】 酸発生剤 (A-1) のアニオン部分の質量分析の測定結果を示す図である。

【図4】 酸発生剤 (A-2) の ¹H-NMR 分析の測定結果を示す図である。

【図5】 酸発生剤 (A-2) のカチオン部分の質量分析の測定結果を示す図である。

【図6】 酸発生剤 (A-2) のアニオン部分の質量分析の測定結果を示す図である。

50

- 【図7】酸発生剤（A-3）の ^1H -NMR分析の測定結果を示す図である。
 【図8】酸発生剤（A-3）のカチオン部分の質量分析の測定結果を示す図である。
 【図9】酸発生剤（A-3）のアニオン部分の質量分析の測定結果を示す図である。
 【図10】酸発生剤（A-4）の ^1H -NMR分析の測定結果を示す図である。
 【図11】酸発生剤（A-5）の ^1H -NMR分析の測定結果を示す図である。
 【図12】酸発生剤（A-5）のカチオン部分の質量分析の測定結果を示す図である。
 【図13】酸発生剤（A-5）のアニオン部分の質量分析の測定結果を示す図である。
 【図14】酸発生剤（A-6）のカチオン部分の質量分析の測定結果を示す図である。
 【図15】酸発生剤（A-6）のアニオン部分の質量分析の測定結果を示す図である。

【図1】

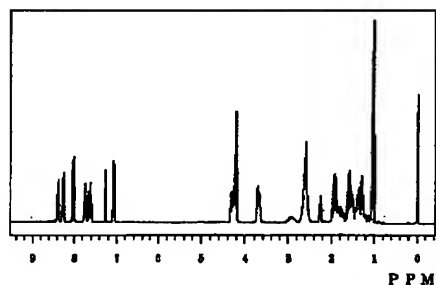


図 1

【図3】

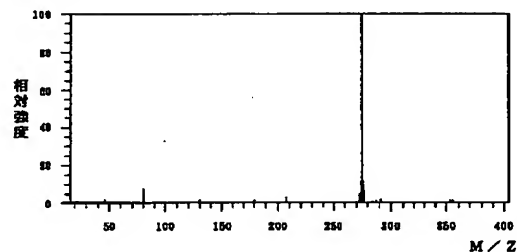


図 3

【図2】

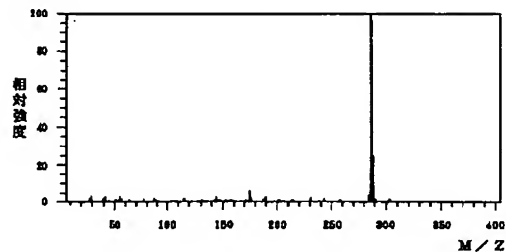


図 2

【図4】

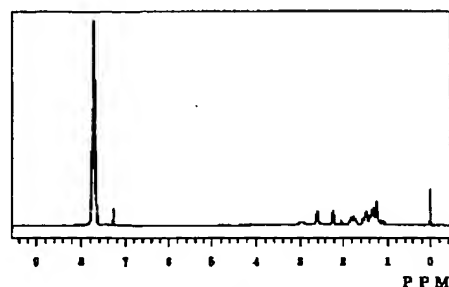


図 4

【図 5】

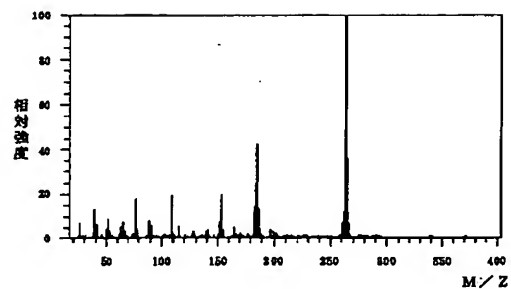


図 5

【図 7】

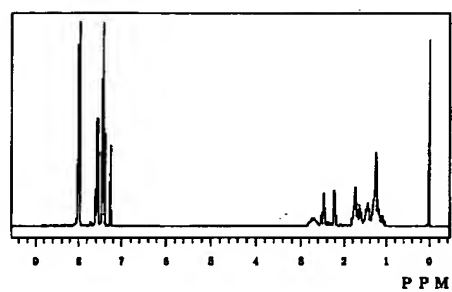


図 7

【図 6】

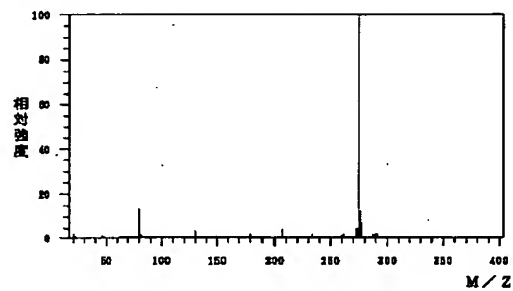


図 6

【図 8】

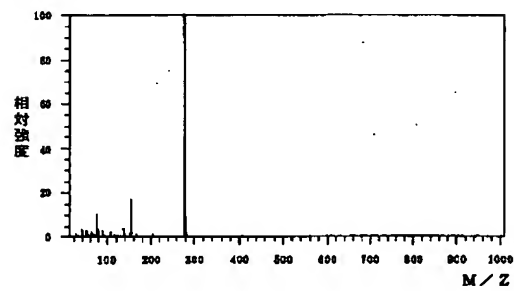


図 8

【図 9】

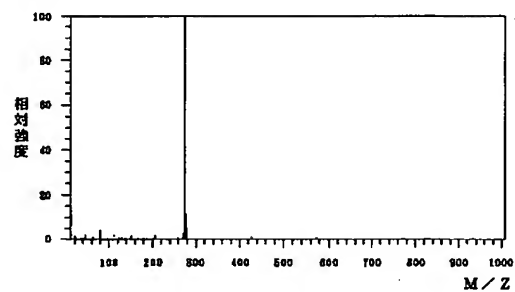


図 9

【図 11】

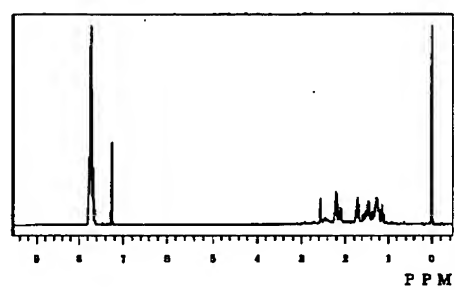


図 11

【図 10】

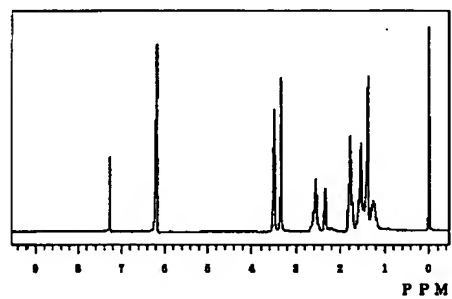


図 10

【図 12】

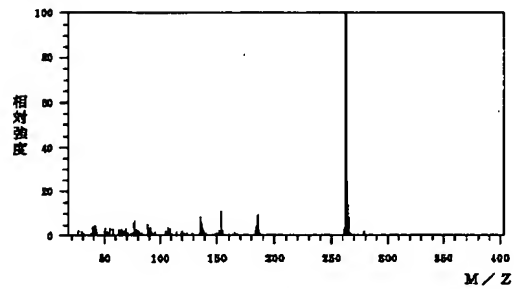


図 12

【図 1 3】

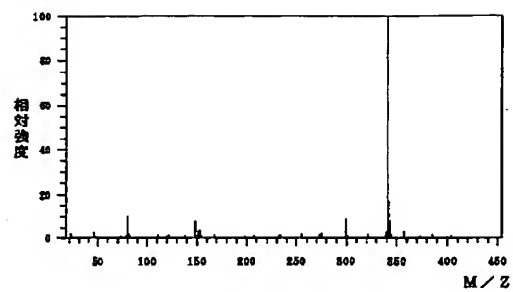


図 1 3

【図 1 5】

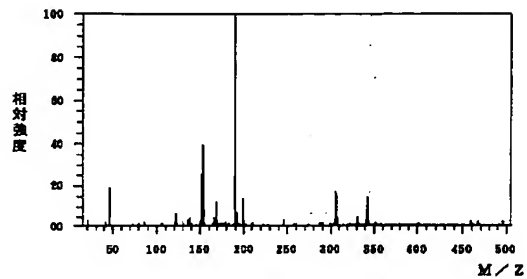


図 1 5

【図 1 4】

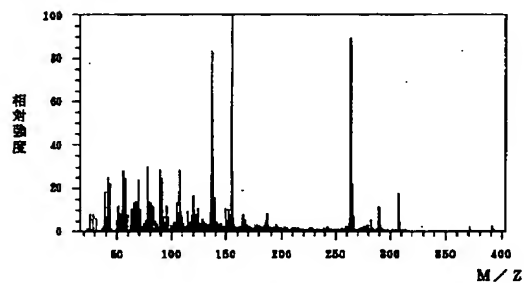


図 1 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 F 7/004

G 0 3 F 7/004 5 0 3 A

G 0 3 F 7/038

G 0 3 F 7/038 6 0 1

G 0 3 F 7/039

G 0 3 F 7/039 6 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 永井 智樹

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号

ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 舎人 達也

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号

ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 王 勇

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号

ジェイエスアール株式会社内

F ターム (参考) 2H025 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08 AD01 AD03 BE00 BE07 BE10

BG00 CB52 CC20 FA03 FA12 FA17

4H006 AA01 AA03 AB80 AB81